



INSTITUTO SUPERIOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE EGAS MONIZ

Mestrado em Dentisteria Restauradora e Estética

**Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de
zircónia – resistência flexural bi-axial, difracção de raios X e
fluorescência de raios X**

Trabalho submetido por Pedro Miguel Freire de Carvalho Pimentel e Laranjeira para
Dissertação ao grau de Mestre em Dentisteria Restauradora e Estética

Fevereiro de 2014



INSTITUTO SUPERIOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE EGAS MONIZ

Mestrado em Dentisteria Restauradora e Estética

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial, difracção de raios X e fluorescência de raios X

Trabalho submetido por Pedro Miguel Freire de Carvalho Pimentel e Laranjeira para obtenção do grau de Mestre em Dentisteria Restauradora e Estética

Orientador: Professor Doutor Jorge Perdigão

Co-Orientador: Professor Doutor Braz Fernandes

Candidato: Pedro Miguel Freire de Carvalho Pimentel e Laranjeira

Fevereiro de 2014

Dedicatória

À minha mãe, pelo apoio e amor incondicionais.

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Jorge Perdigão, pela inspiração, pelo exemplar rigor, pelo incentivo e pelo exemplo. Muito obrigado.

À Professora Doutora Ana Mano Azul pelo auxílio e disponibilidade.

À Professora Doutora Regina Monteiro, ao Professor Doutor Braz Fernandes e ao Professor Doutor João Pedro Veiga, da Faculdade de Ciências e Tecnologia/Universidade Nova de Lisboa, pela ajuda durante a fase experimental, nos ensaios de difracção de raios X e fluorescência de raios X.

Ao Professor Doutor Filipe Oliveira, do CICECO (Centre for Research In Ceramics & Composite Materials) - Universidade de Aveiro, pelo auxílio e paciência durante os ensaios de resistência flexural bi-axial.

Agradeço ao Professor Doutor Martins dos Santos, do Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz por facultar o laboratório, materiais e equipamentos, utilizados neste trabalho, assim como ao Professor Doutor Mário Polido, pelos materiais necessários para o envelhecimento acelerado.

Agradeço à dra. Ana Pinto, pela paciência e apoio e camaradagem.

Aos colegas Dr Paulo Monteiro, Dra Ana Sezinando e Dr George Gomes pelo auxílio e formação.

À minha família e amigos.

Muito obrigado

Resumo

Em Medicina Dentária, o interesse por restaurações cerâmicas tem sido crescente. As inovações têm sido constantes, tanto nos materiais como nas técnicas. A sua elevada resistência, aliada a uma estética imbatível, estão no centro deste interesse. Os materiais à base de zircónia lideram esta tendência. A sua natureza refractária, estabilidade química, dureza elevada e estética superior, tornam estes materiais muito apelativos para a confecção de restaurações duradouras e estéticas.

Este projecto pretendeu caracterizar e avaliar as propriedades mecânicas de três materiais à base de zircónia, antes e após serem submetidos a processos de envelhecimento acelerado.

Dos materiais utilizados neste estudo, dois são óxidos de zircónia estabilizados por Ítria, o material Lava (3M ESPE, St Paul, MN, EUA) e o material IPS e.max[®] ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). O terceiro material é o NanoZr (Matsushita Electric Works Co., Shinbashi, Toquio, Japão), um óxido de zircónia estabilizado por Céria.

Todos os materiais utilizados são comercializados para uso em Medicina Dentária.

Os materiais foram submetidos a três tipos de envelhecimento artificial: durante 5 horas a 2 bar e 134°C; durante 30000 ciclos em solução de saliva artificial, em ciclos de 5°C e 55°C; e durante 30000 ciclos em solução de saliva artificial e flúor, em ciclos de 5°C e 55°C.

As amostras foram testadas à resistência flexural bi-axial, e avaliadas por difracção de raios-X e fluorescência de raios-X.

O envelhecimento acelerado causou aumento significativo de fracção monoclinica nos materiais Y-TZP, não tendo causado alteração significativa no material Ce-TZP. O envelhecimento acelerado não causou alteração da composição elementar dos materiais estudados. O envelhecimento acelerado apenas causou alterações significativas nos valores de resistência flexural bi-axial no material Lava termociclado em Saliva e Flúor.

Palavras-chave: Zircónia; envelhecimento acelerado, XRD, BFT.

Summary

There is a growing interest for ceramic restorations in Dentistry nowadays, following ever growing innovations in materials and techniques. Ceramics high resistance and unbeatable aesthetics are in the center of such interest, lead by zirconia based materials. Their refractory nature, chemical stability, high strength and aesthetics makes them very attractive for the making of long lasting, high aesthetic restorations.

This project aim was to characterize and evaluate the mechanical properties of three zirconia based materials, before and after artificial aging.

Two of the materials studied are yttria-stabilized materials, Lava (3M ESPE, St Paul, MN, USA) and IPS e.max[®] ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). The third is ceria-stabilized, NanoZr (Matsushita Electric Works Co., Shinbashi, Tokio, Japan).

All of the studied materials are commercially available.

The materials were subjected to three artificial aging procedures: Autoclave for 5 hours, under 2 bar preasure and 134°C; Thermocycling for 30000 cycles, in artificial saliva; and Thermocycling for 30000 cycles, in artificial saliva and fluoride.

The samples were tested with bi-axial flexural test and evaluated with x-ray diffraction and x-ray fluorescence.

Acelerated aging caused significant increase of the monoclinic fraction on Y-TZP materials, but not on Ce-TZP materials. It also didn't alter elementary composition of the studied materials. Only the Lava material, thermocycled in artificial saliva and fluoride, showed significant decrease of the biaxial flexural strength.

Keywords: Zirconia, artifical aging, XRD, BFT.

Índice Geral

Índice de figuras

Índice de tabelas

Índice de gráficos

Lista de abreviaturas

I. Revisão da literatura

1.1 – Cerâmicas em Medicina Dentária

1.2 – CAD CAM

1.3 – Zircónia – Polimorfismo e Tenacificação

1.4 – Cinética de propagação de fracturas

1.5 – Envelhecimento e degradação a baixa temperatura

II. Objectivo

III. Hipótese experimental

IV. Desenho do estudo

V. Materiais e métodos

5.1 – Materiais

5.1.1 – Fabrico das amostras

Lava

IPS

NanoZr

5.1.2 – Materiais utilizados para polimento das amostras

5.1.3 – Equipamentos

Polimento

Lupa

Termocicladora

Autoclave

Difracção de raios X

Fluorescência de raios X

Resistência flexural bi-axial

5.2 – Métodos

Registo fotográfico das amostras

Polimento

Envelhecimento acelerado por autoclave

Envelhecimento acelerado por termociclagem em Saliva

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Difracção de raios X

Fluorescência de raios X

VI. Resultados

6.1 Resultados de difracção de raios X

6.1.1 - Lava

6.1.2 - IPS

6.1.3 - NanoZr

6.1.4 - Controlo

6.1.5 - Autoclavado

6.1.6 - Termociclado em saliva

6.1.7 - Termociclado em saliva e flúor

6.2 Cálculo da fracção monoclinica

6.3 Resultado de fluorescência de raios X (FRX)

6.4 Resultado dos testes mecânicos de resistência flexural bi-axial (BFT)

6.5 Valores de BFT, por material

6.6 Análise estatística

VII – Discussão

7.1 Discussão dos métodos

7.1.1 Envelhecimento das amostras com autoclave

7.1.2 Termociclagem em saliva

7.1.3 Termociclagem em saliva e flúor

7.1.4 Resistência flexural bi-axial

7.1.5 Difracção de raios X

7.1.6 Fluorescência de raios X

7.2 Discussão dos resultados

7.2.1 Resistência flexural bi-axial

7.2.2 Fluorescência de raios X

7.2.3 Difracção de raios X

7.2.4 Fracção monoclinica

VIII – Conclusão

IX – Resumo e relevância clinica

X – Bibliografia

Anexo I

Anexo II

Índice Geral

Índice de figuras

Figura 1 – Distribuição das amostras

Figura 2 - Blocos de NanoZr maquinados, cortados e acabados sob a forma de disco

Figura 3 - Bloco, pré-sinterizado, cilindro, corte do cilindro em discos, sinterização e amostra sinterizada de Lava

Figura 4 - Amostra Lava antes e depois da sinterização

Figura 5 - Blocos de IPS e.max® ZirCAD maquinados, cortados e acabados sob a forma de disco

Figura 6 - Porta-amostras e cronómetro digital

Figura 7 - Porta-amostras, com respectiva chave de aperto. Os porta amostras inferiores mostram o posicionamento da amostra

Figura 8 - LaboPol-4 (Struers Inc, Cleveland, Ohio, EUA)

Figura 9 -Lupa estereoscópica (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemanha)

Figura 10 - Termocicladora Aralab REFRI 200E

Figura 11 - Autoclave SANOclav Las-3-13-MCS-J

Figura 12 - Exemplo de um difractograma

Figura 13 - Exemplo de índices de Miller

Figura 14 - Máquina de testes universal Z020 (Zwick/Roell, Ulm, Alemanha)

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Figura 15 - Diagrama do dispositivo para ensaio de BFT e dispositivo colocado na máquina de testes universal

Figura 16 – Pistão do dispositivo de teste de BFT, a ser medido com a craveira (cálculo do valor de r_2) e o pistão sobre uma amostra.

Figura 17 - Suporte para as amostras, com e sem as esferas de aço

Figura 18 – Dispositivo de ensaio de BFT com película protectora

Figura 19 - Dispositivo de ensaio de BFT sem película protectora

Figura 20 - Medição do diâmetro e espessura das amostras

Figura 21 - Amostras para termociclagem

Figura 22 – Amostra Lava com fragmentos unidos, separados, e com marca no local de origem provável da fractura

Figura 23 – Amostra IPS com fragmentos separados, unidos, e com marca no local de origem provável da fractura

Figura 24 – Amostra NanoZr com fragmentos separados, e com marca no local de origem provável da fractura

Índice de tabelas

Tabela 1 - %, em volume, de ZrO₂ monoclinica, segundo fórmula de Toraya (Toraya *et al.*, 1984)

Tabela 2 - Análise elemental em FRX (n.d. – Não detectado)

Tabela 3 - Elementos adicionais encontrados nas amostras termocicladas em saliva

Tabela 4 - Média dos valores de BFT, em MPa

Tabela 5 – Valores numéricos dos resultados de BFT (apresenta-se a média, o limite inferior e superior a 95% de intervalo de confiança)

Tabela 1 do anexo I – Valores de BFT em MPa para o material Lava

Tabela 2 do anexo I – Valores de BFT em MPa para o material IPS

Tabela 3 do anexo I – Valores de BFT em MPa para o material NanoZr

Tabela 1 do anexo II – Resultados agrupados por grupos homogêneos (Duncan)

Tabela 2 do anexo II – Resultados agrupados por grupos homogêneos, dentro de cada grupo experimental (Duncan)

Tabela 3 do anexo II – Resultados do teste Bonferroni

Tabela 4 do anexo II – Resultados do teste Scheffe

Tabela 5 do anexo II – Resultados do teste Dunnett T3

Índice de gráficos

Gráfico 1 - Difractograma de uma amostra NanoZr

Gráfico 2 - Difractograma de varias amostras

Gráfico 3 - Difractograma do material Lava, assinaladas as fases correspondentes aos picos de intensidade. t - ZrO₂ tetragonal, m - ZrO₂ monoclinica

Gráfico 4 - Difractograma do material Lava, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termociclado em Saliva e Termociclado em Saliva + Flúor, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 5 - Difractograma do material Lava, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em Saliva e Termociclado em Saliva e Flúor, na gama $2\theta = 28^\circ - 29^\circ$

Gráfico 6 - Difractograma do material IPS, assinaladas as fases correspondentes aos picos de intensidade. t - ZrO₂ tetragonal, m - ZrO₂ monoclinica

Gráfico 7 - Difractograma do material IPS, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em Saliva e Termociclado em Saliva e Fluor, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 8 - Difractograma do material IPS, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em Saliva e Termocilado em Saliva e Flúor, na gama $2\theta = 28^\circ - 29^\circ$

Gráfico 9 - Difractograma do material NanoZR, assinaladas as fases correspondentes aos picos de intensidade. t - ZrO₂ tetragonal, m - ZrO₂ monoclinica, a - Al₂O₃

Gráfico 10 - Difractograma do material NanoZr, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termociclado em Saliva e Termociclado em Saliva e Flúor, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 11 - Difractograma do material NanoZr, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em Saliva e Termocilado em Saliva e Flúor, na gama $2\theta = 28^\circ - 29^\circ$

Gráfico 12 - Difractograma do grupo Controlo, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 13 - Difractograma do grupo Controlo, na gama $2\theta = 28^\circ - 29^\circ$

Gráfico 14 - Difractograma do grupo Autoclavado, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 15 - Difractograma do grupo Autoclavado, na gama $2\theta = 28^\circ - 29^\circ$

Gráfico 16 - Difractograma do grupo Termociclado em Saliva, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 17 - Difractograma do grupo Termociclado em Saliva, na gama $2\theta = 28^\circ - 29^\circ$

Gráfico 18 - Difractograma do grupo Termociclado em Saliva e Flúor, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 19 - Difractograma do grupo Termociclado em Saliva e Flúor, na gama $2\theta = 27,52^\circ - 30,88^\circ$

Gráfico 20 - Resultados de BFT (apresenta-se a média, o limite inferior e superior a 95% de intervalo de confiança)

Gráfico 1 do anexo I - Resultado dos ensaios de BFT para o material Lava, em MPa

Gráfico 2 do anexo I - Resultado dos ensaios de BFT para o material IPS, em MPa

Gráfico 3 do anexo I - Resultado dos ensaios de BFT para o material NanoZr, em MPa

Gráfico 4 do anexo I – Valor médio de BFT para os três materiais, agrupados por grupo experimental

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Lista de abreviaturas

Rpm – rotações por minuto

s – segundos

mm – milímetro

Pa – Pascal

N – Newtons

MPa – MegaPascal

μm – micrómetro

θ - theta

$^{\circ}$ - grau

kV – kilovolts

He – Hélio

A – ampere

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

bar – unidade de pressão

AFM – Microscopia de força atômica (do inglês “Atomic Force Microscopy”)

FESEM – Microscopia atômica de varrimento tipo *field emission* (do inglês “Field emission scanning electron microscopy)

STEM – Microscopia electrónica de transmissão (do inglês “Scanning transmission electron microscopy)

p = nível descritivo

α = nível de significância

1 – Introdução

Cerâmicas em Medicina Dentária

A utilização de restaurações indirectas em dentes com grandes falhas de esmalte e dentina tem sido uma área da dentisteria que tem recebido inovações constantes, quer nos materiais quer nas técnicas (Kunzelman *et al.*, 2007).

O uso tradicional de coroas metalo-cerâmicas tem dado lugar a coroas ceramo-cerâmicas, com propriedades vantajosas, como o potencial de reproduzir a textura, a profundidade de cor e a translucidez dos dentes naturais (Raigrodski, 2004; Anusavice, 2003).

Das propriedades mecânicas das cerâmicas destacam-se a natureza refractária (capaz de suportar altas temperaturas sem perder as suas propriedades físico-químicas), a elevada dureza, a susceptibilidade à fractura em tensões relativamente baixas (resistência à tracção relativamente baixa e percentual de alongamento praticamente nulo) e neutralidade química (Guo, 2004; Ban, 2008; Anusavice, 2003). Os materiais cerâmicos são, no entanto, materiais friáveis (Zhang e Lawn, 2005) e a sua susceptibilidade à fractura quando exposta às tensões de tracção e flexão é elevada. Os valores para a resistência flexural rondam os 600 a 1300 MPa (Anusavice, 2003), para resistência à fractura rodam os 2 a 7 MPa.m^{1/2} (Kunzelman *et al.*, 2007) e a tenacidade os 9 MPa.m^{1/2} (Anusavice, 2003).

Além disso, o envelhecimento e a fadiga térmica provocam um enfraquecimento das suas propriedades (Reyes-Morel e Chen, 1988; Kelly e Denry, 2008).

Em medicina dentária, dividem-se as cerâmicas em cerâmicas de baixa fusão e de alta fusão. As de baixa fusão são as cerâmicas de revestimento, utilizadas pelos técnicos de laboratório para conferir às infraestruturas as cores e as texturas necessárias à mimetização dos dentes naturais (Anusavice, 2003).

As de alta fusão, não sendo de confecção tão fácil e prática, excedem as anteriores em propriedades mecânicas, sendo consideradas de alta resistência, e compreendem os sistemas de alumina (óxido de alumínio - Al₂O₃) e zircónia (óxido de zircónio - ZrO₂). Estes são muito requisitados no fabrico de infra-estruturas que, para além de mais opacos, se querem suficientemente resistentes para suportarem forças oclusais substanciais, como aquelas geradas nos sectores posteriores. Normalmente as forças

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

oclusais variam dos 160N aos 665N, sendo que nos casos de bruxómanos mais severos este valor alcança os 1221N (Curtis *et al.*, 2006b; Kunzelman *et al.*, 2007).

CAD/CAM

A tecnologia CAD/CAM consiste na utilização de software apropriado para desenhar ou copiar uma estrutura (“CAD – *Computer Aided Design*”, desenho assistido por computador) e um equipamento capaz de o tornar real (“CAM – *Computer Aided Machining*”, maquinação assistida por computador).

Os materiais à base de zircónia são maquinados no chamado estado branco, normalmente blocos capazes de se acoplar às máquinas de CAM.

Originalmente constituídos por pós prensados, sem tratamento térmico (estado verde), os blocos apresentam uma textura e dureza antes de sinterizar semelhante ao giz. No entanto, devido à sua falta de resistência intrínseca, surgiram problemas relativamente ao transporte e manuseamento. Neste estado, poroso, há que considerar uma perda de volume de 25% devido à sinterização.

Normalmente os materiais são trabalhados num estado pré-sinterizado, o estado branco. Um tratamento térmico confere aos blocos maior resistência, e é acompanhado de uma perda de volume de 5% relativamente ao estado verde. É normalmente neste estado que são comercializados. É neste estado também que são maquinados, para reduzir o tempo de processamento e o desgaste das brocas (Raigrodski, 2004).

O processo é finalizado com uma sinterização final, donde resultam as propriedades finais do material e uma perda de volume de 20%.

O software CAM quando trabalha os blocos no estado branco, compensa a futura condensação para que as dimensões finais sejam exactamente as planeadas em CAD.

Zircónia – Polimorfismo e Tenacificação

Dos diferentes materiais cerâmicos disponíveis, a zircónia tem ocupado um lugar de destaque pelas suas propriedades superiores às cerâmicas feldspáticas tradicionais (White *et al.*, 2005, Llusar *et al.*, 2002).

A zircónia, enquanto material, tem vindo a ser estudada desde os anos 60 (Piconi e Maccauro, 1999). Actualmente a pesquisa tem vindo a focar-se em cerâmicas de zircónia (ZrO_2) estabilizadas com ítria (Y_2O_3), caracterizadas por terem uma microestrutura com tamanhos de grão muito reduzidos, chamadas TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*).

A zircónia pode assumir três estruturas cristalinas diferentes à pressão ambiente dependendo da temperatura a que se encontra. A estrutura é monoclinica (*m*) até aos 1170°C, passa a tetragonal (*t*) entre os 1170°C e acima dos 2370° passa a cúbica (*c*) (Denry e Kelly, 2008). A transição entre a fase tetragonal e monoclinica, reversível, é acompanhada de uma expansão volumétrica, uma transformação do tipo martensítica, de cerca de 5% em volume (Garvie *et al.*, 1975) ou 1,67 de expansão linear (Reyes-Morel e Chen, 1988), expansão que é responsável pelos elevados valores de resistência à fractura à compressão (2000 MPa, segundo Piconi e Maccauro, 1999).

As cerâmicas à base de zircónia dividem-se em PSZ (zirconia parcialmente estabilizada), TZP (policristais de zircónia tetragonal) e FSZ (zircónia totalmente estabilizada).

Historicamente, as primeiras a surgir foram as PSZ, cerâmicas à base de zircónia compostas por fase cúbica com um pequeno precipitado de zircónia tetragonal.

As FSZ são cerâmicas com propriedades inferiores ao aceitável pelos padrões actuais, e actualmente não são utilizadas. A mudança de fase e consequente expansão nestas cerâmicas causa fracturas catastróficas à temperatura ambiente.

As TZP são cerâmicas estabilizadas na fase tetragonal. Quando estabilizadas por ítria tomam a abreviatura Y-TZP (ou 3Y-TZP, no caso de ter 3% de ítria) e Ce-TZP quando estabilizadas por céria.

A formação e estabilização de uma fase tetragonal, à temperatura ambiente, está dependente de uma sinterização e arrefecimentos controlados (Piconi e Maccauro, 1999).

A quantidade de fase t retida à temperatura ambiente depende de factores como o tamanho dos grãos, o conteúdo de óxido estabilizador, e o grau de constrição exercido pelo óxido estabilizador ou pela matriz (Piconi e Maccauro, 1999; Hanninck *et al.*, 2000).

O tamanho ideal do grão é essencial pelo seguinte: um grão demasiado grande sofre transformação $t \rightarrow m$ espontânea, enquanto que em grãos demasiado pequenos essa transformação é inibida (Piconi e Maccauro, 1999).

Assim, uma vez que à temperatura ambiente a zircónia é monoclinica, e é essa a sua forma estável, é necessário a adição de óxidos estabilizadores (óxido de Ítrio, óxido de Cério, óxido de Magnésio, óxido de Cálcio) que permitam manter a zircónia na fase m à temperatura ambiente. O papel destes estabilizadores é manter a fase de alta temperatura à temperatura ambiente (Aza *et al.*, 2002). Os estabilizadores actuam evitando a transformação $t \rightarrow m$ que ocorre espontaneamente com o arrefecimento, aproximadamente aos 950°C (Garvie *et al.*, 1975).

Quando a transformação $t \rightarrow m$ ocorre, com o consequente aumento de volume, originam-se forças compressivas que dificultam a progressão das linhas de fractura. Este mecanismo está na origem da elevada resistência dos materiais à base de zircónia. A este processo induzido pela aplicação de forças dá-se o nome de tenacificação, ou “transformation toughening” (Garvie *et al.*, 1975). Tenacidade é a energia mecânica que um material pode absorver antes de fracturar.

Durante a aplicação de forças é a progressão da linha de fractura que causa essa transformação. Quando uma fractura avança pelo material, liberta a fase tetragonal da constrição exercida pela matriz, permitindo a passagem da fase t à fase m (Ban, 2008; Piconi e Maccauro, 1999; Garvie *et al.*, 1975; Tsai *et al.*, 1994). Chevalier e colaboradores relacionaram o aumento da intensidade das cargas com o aumento da fase m da zircónia, e consequentemente aumento de efeito protector à progressão de fracturas (Chevalier 1999b).

A transformação $t \rightarrow m$ pode ocorrer, à superfície, provocada por polimento, desgaste, jacteamto e envelhecimento (Hanninck *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2004, Reyes-Morel e Chen, 1988).

A tenacificação está na origem de um efeito chamado “R-curve behaviour”: com a extensão da fractura, assim aumenta a resistência à fractura.

Os autores Reyes-Morel e Chen descrevem ainda um efeito autocatalítico de transformação $t \rightarrow m$, que consiste na progressão de uma linha de fractura consequente à expansão dos grãos, e que pode ser impedido por uma segunda fase, o que reforça a importância da presença de óxidos estabilizadores (Reyes-Morel e Chen, 1988).

A 3Y-TZP tem de ser sinterizada numa temperatura não demasiado alta, para não formar fase cúbica, nem demasiado baixa, para se obterem materiais densamente sinterizados. Assim, a temperatura de sinterização deve estar entre os 1400°C e 1450°C (Chevalier, 2004).

Nas TZP a presença de fase cúbica é prejudicial, pois rodeia-se de ítria, causando depleção de óxido estabilizador nos grãos vizinhos (Argyriou e Howard, 1995).

As Ce-TZP têm tido uma maior atenção por parte da comunidade científica, por se tratar de um nanocompósito, e por isso com uma cinética diferente das TZP. Nos nanocompósitos, uma segunda fase de nanopartículas encontram-se nas imediações dos grãos da primeira fase. O NanoZr é um destes nanocompósitos, do tipo Ce-TZP/ Al_2O_3 (Nawa, 1998).

Obtém-se assim dois efeitos fortalecedores das cerâmicas. O primeiro deve-se a uma diminuição do tamanho das fracturas por diminuição do tamanho de grão de ZrO_2 e Al_2O_3 . O segundo efeito deve-se à tenacificação (efeito intergranular) (Nawa, 1998).

Cinética da propagação de fracturas

As cerâmicas são materiais quebradiços, o que pressupõe que a fractura, quando ocorre, progride rapidamente. Uma fractura total ocorre quando a força que a inicia (K_I) é superior à tenacidade (K_{IC}) do material.

Os materiais TZP têm um K_{IC} da ordem do 7 a 10 MPa.m^{-1/2}, enquanto que a Al₂O₃ tem K_{IC} da ordem dos 4 MPa.m^{-1/2} (Piconi e Maccauro, 1999).

Alguns autores propuseram a definição de um limiar onde a propagação da linha de fractura não surja, o K_{I0} (Aza *et al.*, 2002). Isto é, o K_{I0} (limiar de fractura) é o valor exactamente antes de se iniciar a propagação da linha de fractura.

Existe uma propriedade intrínseca dos materiais cerâmicos que determina a força que conseguem sustentar sem que a progressão da linha de fractura ocorra (velocidade nula para a progressão da linha de fractura). O limite máximo dessa força é K_{I0} . (Aza *et al.*, 2002).

É importante ter uma noção deste valor, para estimar a durabilidade de um material, principalmente um material que trabalhe sob cargas repetidas. Os biomateriais devem ser desenhados para trabalhar numa zona abaixo de K_{I0} (Zhou J *et al.*, 2007).

Sabe-se, contudo, que é possível uma fractura pré-existente avançar lentamente. O conceito, chamado propagação lenta de fracturas (“slow crack propagation”), pressupõe a progressão lenta de uma linha de fractura, sob intensidades de forças menores que K_{I0} . A este fenómeno dá-se o nome de propagação subcrítica de fracturas (tradução livre do inglês *subcritical crack growth*) (Zhang e Lawn, 2005).

A propagação lenta de fracturas não depende apenas da aplicação de forças na extremidade da fractura (Tsai *et al.*, 1994). Pode observar-se corrosão na ponta da linha de fractura, assistida pelo efeito combinado de força aplicada e presença de água. Este efeito induz propagação da fractura de um modo subcrítico (a fractura progride lentamente, eventualmente causando fractura crítica) (Chevalier, 1999b, Studart *et al.*, 2007a).

Este aspecto é muito relevante clinicamente. Uma carga supracrítica, capaz de fracturar o material de uma só vez, raramente é observado clinicamente. Já as cargas subcríticas, ciclicamente aplicadas durante a mastigação, numa estrutura exposta ao ambiente oral, corrosivo, tomam particular importância (Studart *et al.*, 2007a, Ban, 2008).

Daí que seja importante quantificar os efeitos do envelhecimento em meio húmido. A aplicação de forças, principalmente em meio húmido, causam a existência destes fenómenos, prejudiciais para as propriedades dos materiais (Zhang e Lawn, 2005).

Torna-se relevante caracterizar o comportamento, a longo prazo, de materiais com este tipo de comportamento. Segundo Deville e colaboradores, a cinética destes fenómenos pode ser alterada em diversos graus de magnitude pela modificação de alguns parâmetros (tamanho do grão, superfície, quantidade de fracção monoclinica inicial, entre outros), pelo que é importante definir a sensibilidade ao envelhecimento para cada material (Deville *et al.*, 2005).

De notar que a deformação plástica, pelo menos nos materiais Ce-TZP, se deve parcialmente à força exercida, sendo o restante responsabilidade da expansão aquando da transformação $t \rightarrow m$ (Reyes-Morel e Chen, 1988).

Envelhecimento e degradação a baixa temperatura

A degradação das propriedades mecânicas é comumente designada por envelhecimento.

A degradação a baixa temperatura (“*Low Temperature Degradation*” - LTD) é causada pela transformação $t \rightarrow m$ que ocorre espontaneamente. Esta degradação ocorre principalmente em meio aquoso. Embora também ocorra em ambiente atmosférico, a taxa de transformação é significativamente maior em água (Lawson, 1995; Li e Watanabe, 1997; Zhu *et al.*, 2004; Ban, 2008).

A presença de microfissuras, causadas pela expansão dos grãos, permite que mais água penetre entre os grãos, perpetuando o efeito nocivo da presença da água. A este processo é chamado “envelhecimento”, e resulta em alteração da superfície e aumento do número e dimensão das microfissuras (Deville *et al.*, 2005).

A temperatura é também importante. A taxa de transformação é significativamente maior entre os 200°C e os 300°C (Lawson S, 1995, Piconi e Maccauro, 1999), e amplamente acelerada pela presença de água (Li e Watanabe, 1997). Este facto é, segundo a maioria dos autores, resultante da reacção química da água com as ligações Zr-O-Zr na superfície (Guo X, 2004; Deville *et al.*, 2005).

A molécula de água, H₂O, reage com a ligação de O na ligação Zr-O-Zr, formando duas ligações Zr-O-H. Isto acontece maioritariamente na ponta da linha de fractura e alastra para os grãos vizinhos (Ban, 2008).

A transformação $t \rightarrow m$, espontânea, causa ejeção dos grãos à superfície. A transformação inicia-se da superfície até ao interior dos materiais (Piconi e Maccauro, 1999).

Essa ejeção de grãos permite a criação de novos espaços, consequente entrada de água, aumento da superfície de contacto da água com a superfície e perpetuação do processo.

A esta dinâmica corresponde um processo de nucleação e crescimento. Nucleação é a transformação de um grão. Crescimento refere-se à transmissão do processo de transformação para os grãos vizinhos. (Lawson S, 1995; Piconi e Maccauro, 1999; Deville *et al.*, 2005).

A alteração do grão, consequente entrada de água, criação de microfissuras, aumento das forças compressivas nos grãos vizinhos, formam aquilo a que se chama um “spot” monoclinico (Chevalier *et al.*, 1999).

Chevalier e colaboradores constataram que, nestes compostos, operam dois mecanismos diferentes: fadiga cíclica e fadiga ambiental. Em ambos existe tenacificação. Daí resulta depleção da capacidade de tenacificação. Torna-se importante verificar, então, que a perda de tenacificação se pode dar pela acção de forças mecânicas, mas também pela degradação ambiental (Pan *et al.*, 1998).

Outros mecanismos poderão causar nucleação e crescimento da zona de transformação, como veremos adiante, quando se abordar a influência da fase cúbica.

Existem vários mecanismos que tentam explicar a cinética de degradação induzida por água, na zircónia tetragonal. O autor Xin Guo, em 2004, compilou 10 mecanismos avançados por diferentes autores para explicar a cinética, apresentando os efeitos que são e que não são explicados pelos diferentes modelos (Guo, 2004). Apesar das difentes opiniões de como se dá a LTD, a comunidade científica é consensual acerca da sua existência e dos mecanismos para a retardar: redução do tamanho de grão, incorporação de óxidos estabilizadores (CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc...), e formação de uma superfície inerte (limitar o contacto com a água).

A existência de mecanismos de degradação é conhecida da comunidade científica há vários anos. Segundo Xin Guo (Guo, 2004), a primeira referencia de LTD em zircónia tetragonal data de 1981. Foi, além disso, clinicamente relevante a existência de uma série de fracassos de implantes femurais associada a um lote específico, que alertou a comunidade científica para a importância da LTD e da degradação hidrotermal (Dewille *et al.* 2005, De Aza *et al.*, 2002, Fernández-Fairén *et al.*, 2006).

Chevalier e colaboradores identificaram a presença de fase cúbica de ZrO_2 como sendo prejudiciais à estrutura. A fase cúbica torna-se rica em ítria, o que leva à depleção de ítria nos grãos vizinhos. Os grãos vizinhos aos grãos cúbicos, pobres em ítria, sofrem transformação $t \rightarrow m$ espontânea a uma taxa mais elevada. Estes locais são considerados locais de nucleação de degradação (Chevalier *et al.*, 2004).

Já em 1999, Chevalier e seus colaboradores antecipavam que o futuro dos sistemas de zircónia pasava por materiais compostos, de forma a melhorar a fiabilidade e tempo útil de implantes ortopédicos, por melhoria do aumento da resistência à fractura e resistência mecânica (Chevalier *et al.*, 1999a).

Embora a energia necessária para activar a transformação seja a mesma para os Ce-TZP que para os Y-TZP, a taxa de transformação é significativamente mais lenta para as Ce-TZP (Ban, 2008)

A transformação espontânea pode ser diminuída aumentando o conteúdo de óxido estabilizador. No entanto, a tenacidade e resistência à fractura diminuem como consequência da diminuição do contributo da “transformation-toughening”.

No caso do Al_2O_3 , no entanto, existe um efeito de compósito (Li e Watanabe, 1997). Relativamente ao Al_2O_3 , Li e Watanabe demonstraram que mesmo uma pequena presença é suficiente para suprimir a mudança de fase, em água (Li e Watanabe, 1997). Mostraram também que o efeito de supressão resulta da interação do Al_2O_3 com a água. Da adição de Al_2O_3 resultam dois efeitos: a inibição do crescimento de grãos de $\text{ZrO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$, que melhora as propriedades mecânicas, e um aumento do módulo de elasticidade resultante da dispersão de partículas de Al_2O_3 .

Comparativamente com um material sem Al_2O_3 , um material de Y-TZP contendo 0,25% de alumina apresenta uma resistência à corrosão significativamente maior (Ban, 2008).

Relevância clínica

As restaurações em zircónia são concebidas para trabalhar em meio húmido, sujeitas a fadiga térmica e mecânica. Por isso, os fenómenos de envelhecimento tomam particular relevância no ambiente clínico. Para além de se perspectivar um uso crescente de materiais à base de Zircónia (Holand *et al.*, 2009), o mediático fracasso de alguns implantes femurais sublinha a necessidade de melhor compreender estes fenómenos. Em Agosto de 2001, vários pacientes com implantes femurais à base de zirconia foram chamados e os implantes removidos. Piconi e colaboradores analisaram um desses explantes, com 34 meses *in vivo*, e concluíram que o fracasso se deveu á falta de constrição pela matriz (incapaz de contrariar o avanço da ponta da fractura), agravada por nucleação e propagação. Estes fenómenos foram potenciados pela exposição ao meio aquoso fisiológico, sob carga ciclica, um meio muito semelhante ao meio oral. Foram removidos implantes que continham até 60% de fase monoclinica (Piconi *et al.*, 2006).

Varias metodologias tem sido propostas para minimizar estes efeitos. Em 2009 Chevalier e Gremillard (2009) realçam a importancia de se encontrarem cerâmicas fortes, resistentes e, acima de tudo, bioinertes. Prevêem que o futuro passe pela utilização de outros óxidos estabilizadores (óxidos de céria ou magnésio) e pelas vantagens de micro-nano-compósitos ou nano-nano-compósitos.

A preocupação em minimizar os efeitos prejudiciais da presença de água (a difusão dos radicais de água na matriz) aumentou o interesse em ceramicas estabilizadas por Céria, por apresentarem menor difusão de água na matriz, quando comparadas com as estabilizadas por ítria (Chevalier e Gremillard, 2009).

Outra estratégia é a inclusão de uma fase não transformável, como o óxido de alumínio (Al_2O_3). A alumina previne ainda o crescimento do tamanho do grão de zircónia, e aumenta a elasticidade da matriz, melhorando a estabilidade da fase tetragonal (Lepistö e Mäntylä, 1992). Deville e colaboradores estudaram várias percentagens em volume de Al_2O_3 em compósitos de zircónia, verificando o efeito retardador do envelhecimento atribuido ao óxido de alumínio (Deville *et al.*, 2003).

Liu e Chen (1994) verificaram ainda que uma zircónia com 12%mol de céria apresentava uma elevada plasticidade e uma pequena tendência para o iniciar de linhas de fractura, mesmo com cargas elevadas.

Aboushelib e colaboradores compararam um material à base de zircónia e alumina estabilizado por céria com outros estabilizados por ítria, elogiando a resistência flexural e resistência à fractura do material estabilizado por céria. O problema destes materiais parece ser a adesão da cerâmica de revestimento, resultando em delaminação e fractura da última (Studart *et al.*, 2007a, Aboushelib *et al.*, 2008). Também Studart e colaboradores (Studart *et al.*, 2007b) comprovam a resistência dos materiais à base de zirconia e alumina, sublinhando que apesar da maior susceptibilidade à fadiga em água (quando comparando com cerâmicas de dissilicato de lítio), apresentam valores iniciais de K_{IC} bastante superiores.

Mais recentemente, outros autores apresentaram um tipo de zirconia com incorporação de sílica, na tentativa de diminuir os fenómenos de degradação em meio húmido (Nakamura *et al.*, 2011).

Por estes motivos é relevante estudar as propriedades dos materiais e as alterações a longo prazo, nomeadamente após envelhecimento.

2 - Objectivo

O objectivo deste trabalho *in vitro* é a caracterização da composição química, propriedades físicas e mecânicas de três materiais à base de zircónia, antes e depois de envelhecimento artificial.

3 - Hipótese Experimental

Hipóteses Nulas

O envelhecimento artificial não altera a composição química nem as propriedades físicas e mecânicas dos materiais à base de zircónia.

O envelhecimento artificial não altera a forma cristalográfica dos materiais à base de zircónia

Hipóteses Alternativas

Os diferentes materiais à base de zircónia possuem diferenças significativas entre si antes e depois do envelhecimento artificial.

4 - Desenho do estudo

O presente estudo testa três TZP (tetragonal zirconia polycrystals) comercializados por três fabricantes diferentes: NanoZr (Matsushita Electric Works Co., Shinbashi, Tóquio, Japão), um nanocompósito, da família das Ce-TZP; Lava (3M ESPE, St Paul, MN, EUA) e IPS E.max[®] ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), ambas da família 3Y-TZP.

Foram utilizadas 144 amostras, 48 de cada material. As amostras foram divididas de acordo com a figura 1:

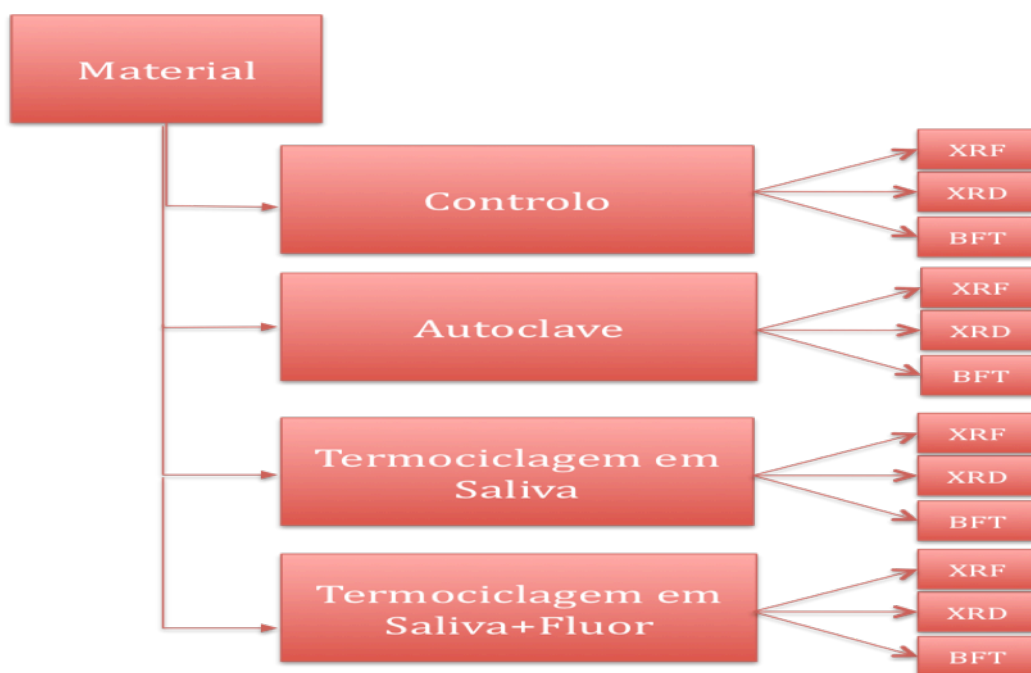


Figura 1 – Distribuição das amostras

Para cada material, 12 amostras foram separadas aleatoriamente para cada grupo. Das 12, 10 foram para teste de resistência flexural bi-axial (BFT), 1 para fluorescência de raios-X (FRX) e 1 para difracção de raios-X (DRX).

5 – Materiais e métodos

5.1 Materiais:

5.1.1 - Fabrico das amostras

Os materiais à base de zircónia são fabricados utilizando como matéria prima principal o pó de óxido de zircónia.

O pó de zircónia apresenta, segundo a TOSOH, as seguintes quantidades em percentagem de massa: $5,15 \pm 0,20\%$ de Y_2O_3 , $0,25 \pm 0,10\%$ de AlO_2 , $\leq 0,02\%$ de SiO_2 , $\leq 0,01\%$ de Fe_2O_3 , $\leq 0,04\%$ de NaO_2 . A percentagem em massa de ZrO_2 não é dada individualmente, o fabricante apenas indica que o somatório da percentagem em massa do conjunto $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3 + AlO_2$ é maior que 99,9%.

Não especifica também a quantidade de HfO_2 , apenas indicando que o conteúdo típico de HfO_2 é maior que 3% em massa (Tosoh Corporation, Tóquio, Japão).

O motivo pelo qual os diferentes materiais não são todos iguais deve-se aos restantes compostos adicionados ao pó, e ao processo de sinterização, que diferem entre fabricantes.

NanoZr (Matsushita Electric Works Co., Shinbashi, Tóquio, Japão)

O NanoZr é considerado um nanocompósito. Desenvolvido no Japão em 1998 (Nawa, 1998), resulta da sinterização de Ce-TZP (TZP estabilizado com Céria) e Óxido de Alumina (Al_2O_3). A maior fase é a de Ce-TZP (70%), sendo o restante Al_2O_3 (30%). (Ban, 2008) É constituído ainda por 0,05% mol de TiO_2 .

O óxido estabilizador, CeO_2 , encontra-se na concentração de 10% mol (Nawa, 1998).

O NanoZr apresenta uma característica particular: a estrutura é uma nanoestrutura do tipo intergranular, onde partículas de Al_2O_3 de 10 a 100 nm estão envoltas em grãos de ZrO_2 . Para além disso, grãos de ZrO_2 de 10 nm apresentam-se envoltos em grãos de Al_2O_3 (Nawa, 1998).

O nanocompósito NanoZr apresenta-se comercialmente sob a forma de blocos parcialmente sinterizados.

Os blocos são maquinados de acordo com as necessidades do utilizador, sendo depois sujeitos a uma temperatura de sinterização 1450°C , durante 2h (Ban, 2008, Tanaka *et al.*, 2008).

Os lotes utilizados neste estudo foram o DZFO/B40L XC147 e o EAM 942/ZC148. O código de barras utilizado para maquinar os blocos foi *I15500T.

Os blocos foram cortados numa unidade de maquinaria CEREC Inlab (Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim, Alemanha). Os discos foram sinterizados no laboratório (Mimetik Lda., Penacova, Portugal), 3 discos por bloco, depois cortados e acabados à mão, utilizando brocas laminadas e diamantadas montadas numa peça de mão (figura 2). As dimensões finais dos discos ($d=12$ a 16mm , $h=1,2\text{mm}\pm 0,2\text{mm}$) obedecem à ISO 6872:2008.

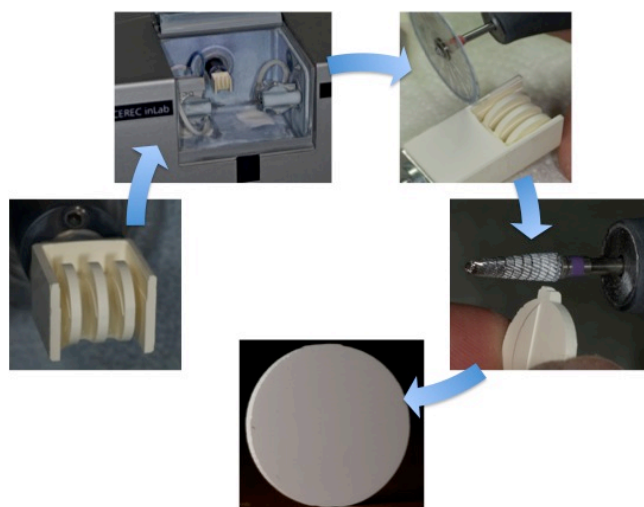


Figura 2 - Blocos de NanoZr maquinados, cortados e acabados sob a forma de disco.

Lava (3M ESPE, St Paul, MN, EUA)

O material Lava é comercializado em blocos, que foram maquinados para formar um cilindro. Esse cilindro foi cortado num laboratório (Prótesis S.A., Amorós, Madrid) em vários discos, que depois foram sinterizados à temperatura de 1650°C durante 4 horas e 40 minutos (figura 3).

Os blocos utilizados pertencem aos lotes 399620, 392928 e 404919.

Os discos foram depois acabados à mão, utilizando brocas laminadas e diamantadas montadas numa peça de mão (figura 3).

As dimensões finais dos discos ($d=12$ a 16mm , $h=1,2\text{mm}\pm 0,2\text{mm}$) obedecem à ISO 6872:2008 (figura 4).

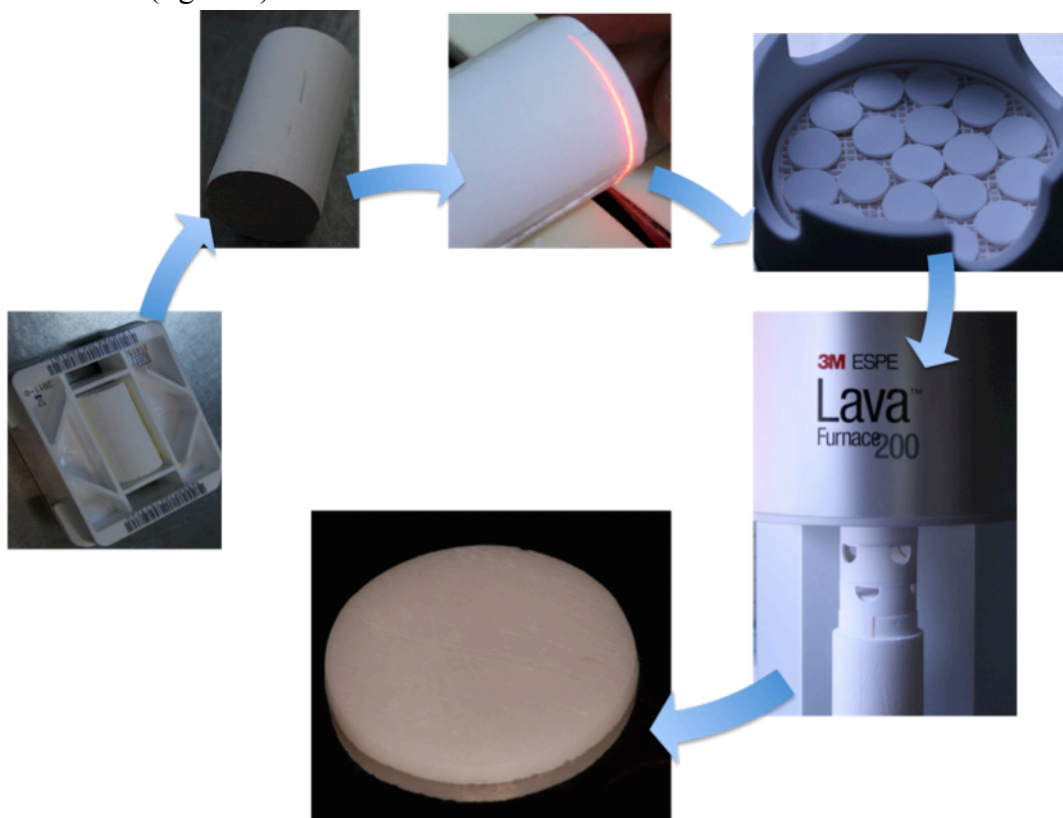


Figura 3 - Bloco, pré-sinterizado, cilindro, corte do cilindro em discos, sinterização e amostra sinterizada de Lava

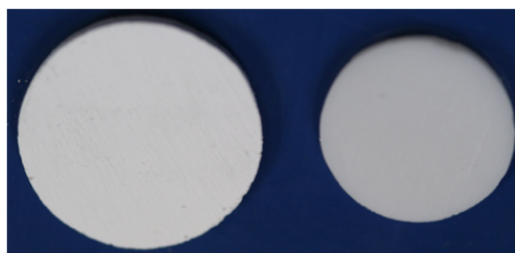


Figura 4 - Amostra Lava antes e depois da sinterização

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

IPS e.max[®] ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)

O IPS e.max[®] ZirCAD, da família 3Y-TZP, apresenta-se comercialmente sob a forma de blocos parcialmente sinterizados. Trata-se de um material composto, segundo indicações do fabricante, por (em % de massa): 87,0% a 95,0% de ZrO₂, 4,0% a 6,0% de Y₂O₃, 1% a 5% de HfO₂ e 0,0% a 1,0% de AlO₂.

Segundo o fabricante, a resistência flexural bi-axial é de 900 ± 50 MPa (Ivoclar, 2005).

Os blocos são maquinados de acordo com as necessidades do utilizador, sendo depois sujeitos a uma temperatura de sinterização 1500°C, durante 8 horas. Os lotes utilizados neste estudo foram o M37200 e EAM 942/ZC200. O código de barras utilizado para maquinar os blocos foi *I15500T. Os blocos foram cortados numa unidade de maquinaria CEREC Inlab (Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim, Alemanha).

Os discos foram sinterizados no laboratório (Mimetik Lda., Penacova, Portugal), 3 discos por bloco, depois cortados e acabados à mão, utilizando brocas laminadas e diamantadas montadas numa peça de mão (figura 5).

As dimensões finais dos discos (d=12 a 16mm, h=1,2mm±0,2mm) obedecem à ISO 6872:2008.

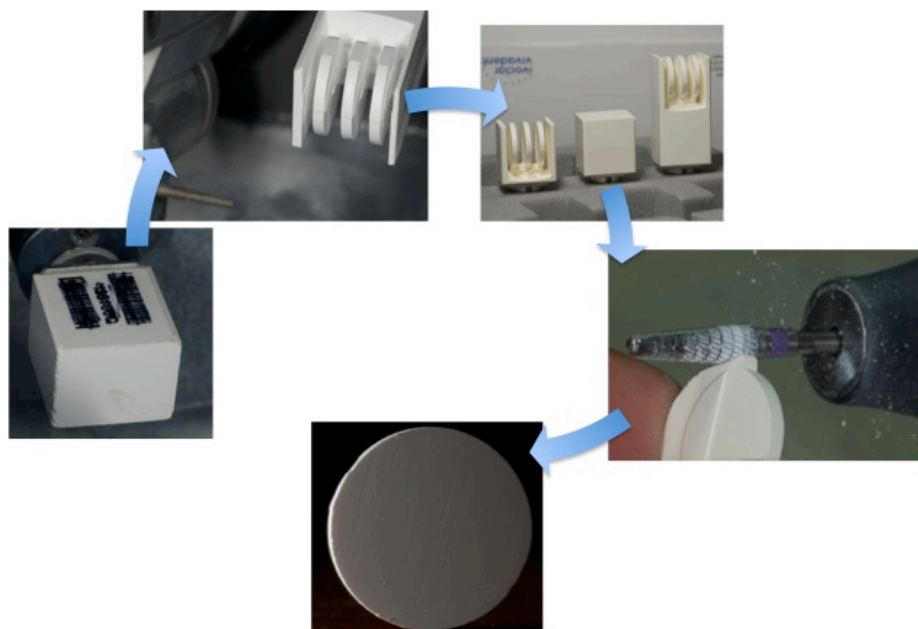


Figura 5 - Blocos de IPS e.max[®] ZirCAD maquinados, cortados e acabados sob a forma de disco

5.1.2 - Materiais para polimento e limpeza das amostras

Discos de polimento Carbimet® 2, 320/P400 PSA BACK 8'' (20,3 cm) Carbimet® 2, 600/P1200 PSA BACK 8'' (20,3 cm)	Buehler Ltd, Lake Bluff, Illinois, EUA	
Cuba de Ultrassons	Elmasonic one, Hans Schmidbauer GmbH & Co, Singen, Alemanha	
Disco magnético para prender os discos de polimento à polidora: Struers MD Fuga	Struers Inc, Cleveland, Ohio, EUA	
75% de Etanol	Etanol Absoluto PA, Panreac Química S.A.U., Castellar del Vallès, Espanha	
Solução de Saliva Artificial	0,1L de 25 mM KH_2PO_4 , 0,1L de 24 mM Na_2HPO_4 , 0,1L de 150 mM KHCO_3 , 0,1L de 100mM NaCl , 0,1L de 1.5mM MgCl_2 . 0,006L de 25 mM ácido crítrico 0,1L de 15 mM CaCl_2 . O pH ajustado a 6,7 com NaOH ou HCl e o volume preenchido até perfazer 1L. (Arvidson e Johanson, 1985, citando comunicação pessoal de Y.Ericson)	

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Máquina de Polimento

A máquina de polimento utilizada foi a LaboPol-4 (Struers Inc, Cleveland, Ohio, EUA) (figura 8).

A máquina de polimento permite a aplicação de 3 porta-amstras, que são pressionados na vertical pelo braço da máquina, por um sistema de molas.

Para o polimento dos discos, foram criados três porta-amstras metálicos cilíndricos (figura 6 e 7), capazes de encaixar no suporte da polidora, por um lado, e capazes de segurar os discos pelo outro.

Os cilindros foram criados por um torneiro mecânico profissional, a partir de um molde realizado ao sistema de molas da polidora. Por um lado, um encaixe mecânico permite fixar o porta-amstras nas molas da polidora. Do outro lado, uma depressão, de diâmetro ajustável por intermédio de um parafuso, permite fixar as amostras com estabilidade, deixando a porção a polir a sobressair do porta-amstras, para contactar com os discos de polimento (figura 7).



Figura 6 - Porta-amstras e cronómetro digital.

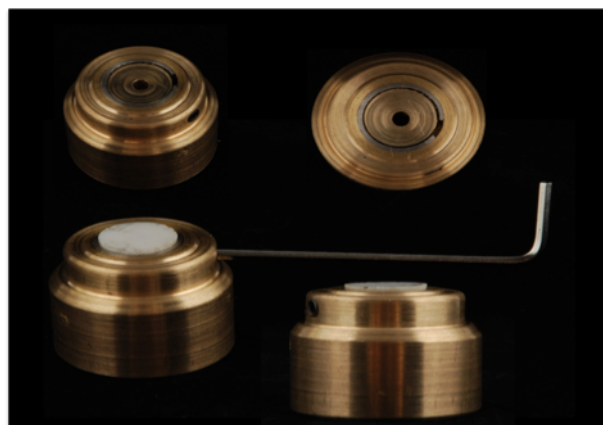


Figura 7 - Porta-amstras, com respectiva chave de aperto. Os porta amostras inferiores mostram o posicionamento da amostra

A polidora utilizada não tem cronómetro nem controlo de força, pelo que foi sempre utilizada com um cronómetro digital. No que diz respeito à força, as amostras foram pressionadas contra os discos de polimento com a máxima força permitida pelo braço e pelas molas.

Para refrigeração e remoção de detritos, a polidora possui uma torneira direccionável, que durante o funcionamento da polidora permite um fluxo constante de água. A torneira estava apontada ao poste central de forma a espalhar água por todas as amostras.

A polidora possui um disco rotativo onde se fixam os discos de polimento. O disco que segura os porta-amostras pode estar estático ou rodar. Neste estudo as amostras foram polidas com os porta-amostras a rodar, de forma a uniformizar o polimento pela superfície das amostras.

A velocidade dos discos de polimento podem variar entre as 12 e as 120 rpm, sendo que neste estudo a velocidade foi sempre de 120 rpm.



Figura 8 - LaboPol-4 (Struers Inc, Cleveland, Ohio, EUA)

Lupa estereoscópica

Após o polimento as amostras foram observadas sob a ampliação de 20x numa lupa estereoscópica (Leica Microsistems, Wetzlar, Alemanha) (figura 9).

A amostra é colocada num prato de vidro, transparente, centrada e observada.

A lupa possui fonte de retro-iluminação própria, capaz de iluminar directa ou indirectamente ambas as faces da amostra.

As amostras que possuíssem riscos, visíveis na ampliação de 20x, foram novamente polidas.



Figura 9 -Lupa estereoscópica (Leica Microsistems, Wetzlar, Alemanha)

Termocicladora

Para termociclar as amostras utilizou-se a Termocicladora Aralab REFRI 200E (AraLab, Rio de Mouro, Portugal) (figura 10). O aparelho consiste num sistema de alternância de uma cesta metálica porta-amostras por intermédio de um braço mecânico. O braço transporta o porta-amostras alternadamente entre duas cubas onde se colocam os líquidos desejados, a temperaturas programáveis, durante períodos de tempo também programáveis. Uma cuba é refrigerada (banho frio) e a outra é aquecida (banho quente).

O tempo de transporte entre as duas cubas é constante: 5 segundos.

A termocicladora possui um sistema de verificação do nível de enchimento das cubas que a desliga quando a quantidade de líquido desce abaixo de determinado nível.

Possui também um controlador do número de ciclos, sendo possível determinar a quantidade de ciclos a efectuar até ao desligar automático do braço mecânico da termocicladora.

Um ciclo consiste na passagem por ambos os banhos, durante o tempo definido.

Com o passar do tempo, as soluções existentes nas cubas evaporam, perdendo-se volume de solução, principalmente no banho quente. Assim sendo, a solução existente na termocicladora era repostada diariamente ao nível máximo.



Figura 10 - Termocicladora Aralab REFRI 200E

Autoclave

Para o envelhecimento acelerado por autoclave, foi utilizado um autoclave da marca SANOclav, modelo Las-3-13-MCS-J (Adolf Wolf – Sanoclav, Hausen, Alemanha) (figura 11).

Concebido para esterilização em vapor ou água, consiste numa panela de 20 litros com uma tampa amovível, medidor de pressão e controlo de temperatura, e cronómetro digital. A tampa possui o controlo da pressão, uma válvula de segurança, uma válvula de controlo de pressão e quatro manípulos para prender a tampa à panela.

À panela principal está acoplado um sistema de aquecimento e um controlador digital de tempo e temperatura.

As amostras foram colocadas numa cesta metálica e a panela preenchida com água destilada até meio.

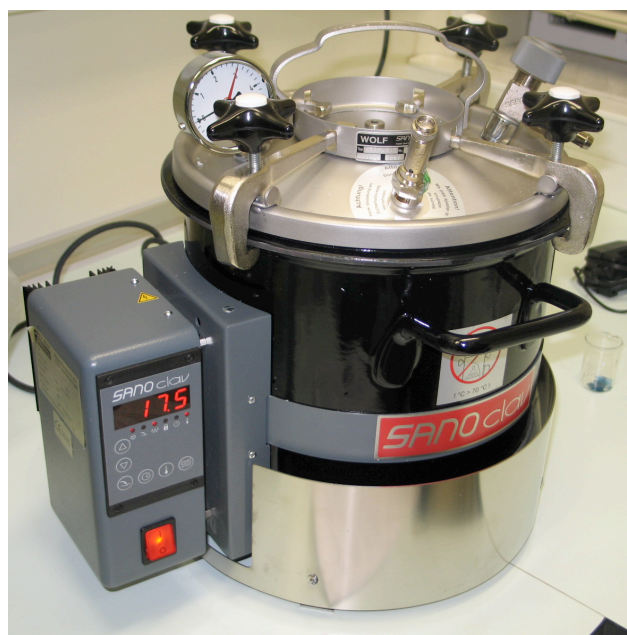


Figura 11 - Autoclave SANOclav Las-3-13-MCS-J

Difracção de raios X

A difracção de raios X (DRX) é uma técnica cristalográfica maioritariamente utilizada para caracterizar e identificar as fases cristalográficas presentes num material.

As grandes vantagens desta técnica são a simplicidade da preparação das amostras, a rapidez da obtenção de medições, e a capacidade de analisar amostras com várias fases. É utilizado um difractómetro, um aparelho que irradia raios X numa amostra e analisa o reflexo dos mesmos.

A análise do perfil dos picos de difracção é um método não-destrutivo de estudo da microestrutura.

A partir da posição e da largura dos picos de difracção pode obter-se informação acerca da estrutura. Este método é não-destrutivo e relativamente rápido se só se pretender determinar o estado de tensões à superfície; atendendo a que muitas dos fracassos estão relacionadas com o estado superficial do material, este tipo de determinação é normalmente suficiente para a maioria das aplicações. Os raios X têm uma penetração limitada na matéria, penetração esta que é dependente do material irradiado e do comprimento de onda da radiação utilizada.

Havendo várias configurações possíveis, foi utilizada a configuração theta-theta, onde a amostra fica estática enquanto o tubo de raios X e o detector rodam à sua volta. O ângulo formado entre o tubo e o detector é 2θ (2θ).

A difracção de raio x foi efectuada num difractometro Rigaku Dmax III-C 3kW (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemanha), utilizando radiação CuK α a 40 kV e 30 mA, 2θ entre os 20° e os 65° .

O ensaio é realizado à temperatura ambiente (25°C), medidas as intensidades durante 1s com intervalos de $0,040^\circ$.

O resultado é um difractograma, um gráfico que contrapõe a intensidade do sinal difractado com o ângulo 2θ (figura 12).

Uma estrutura atómica pode ser determinada aplicando raios X, e medindo a intensidade do sinal difractado. No entanto, estruturas cristalinas apresentam sinais mais fortes devido à sua periodicidade. Um cristal é composto por várias unidades repetidas indefinidamente nas três dimensões. Por isso, um cristal concentra os sinais individuais de cada molécula num reflexo coerente que pode ser observado acima do ruído de fundo.

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Como todas as quantidades são calculadas a partir dos perfis subtraídos do ruído de fundo, todas as flutuações estatísticas encontradas nos perfis globais são encontradas também no perfil. Torna-se por isso vantajoso reduzir ao mínimo o ruído de fundo. Os erros estatísticos podem ainda ser reduzidos aumentando o tempo de contagem. Como, numa malha, as moléculas dos cristais podem encontrar-se em vários planos distintos, é necessário distingui-los. Utilizam-se, para isso, os índices de Miller (figura 13).

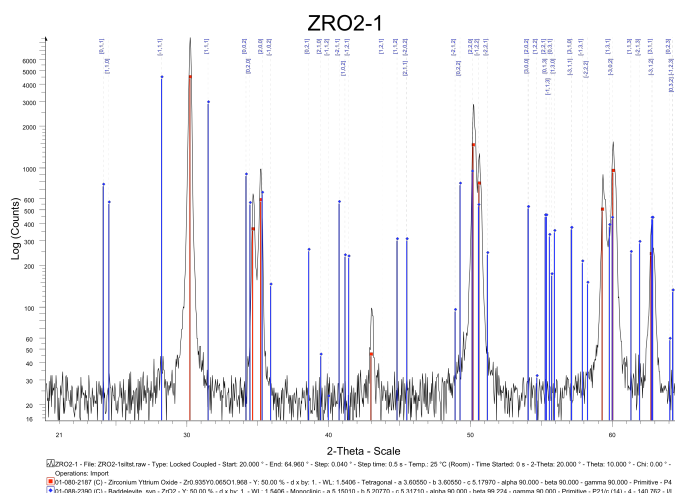


Figura 12 - Exemplo de um difractograma

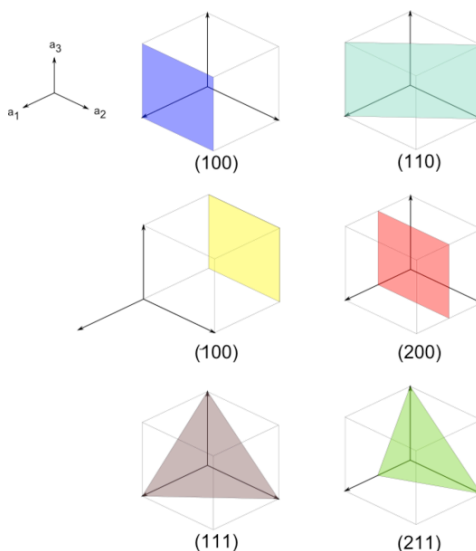


Figura 13 - Exemplo de índices de Miller

Para leitura no difractometro, as amostras são colocadas num porta-amostras por meio de um pequeno rolete de plasticina numa das faces. A outra face é a face que é analisada.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação das posições e intensidades dos picos com os dados listados nos ficheiros da JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Os picos correspondentes à fase monoclinica são $(-1\ 1\ 1)\ 2\theta = 28,2^\circ$ e $(1\ 1\ 1)\ 2\theta = 31,5^\circ$, e à fase tetragonal $(1\ 0\ 1)\ 2\theta = 30,2^\circ$.

A integral abaixo dos referidos picos foi calculada usando software (EVA, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Alemanha), e o valor da fracção monoclinica (V_m) calculada (Toraya *et al*, 1984).

Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite uma análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes numa amostra.

Na fluorescência de raios X utiliza-se uma fonte de radiação para provocar a excitação dos átomos da amostra, ejectando electrões das orbitas mais internas e causando a libertação de fotões (resultado da passagem de electrões de uma órbita mais externa para a recém-libertada órbita interna).

Assim, a radiação emitida tem características energéticas do átomo ou molécula.

O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

O termo fluorescência é utilizado pois trata-se do fenómeno onde a absorção de radiação de uma determinada energia resulta na emissão de radiação de uma energia diferente.

A análise química através da fluorescência de raios X foi realizada com um espectrometro Panalytical XRF-WDS 4 kW AXIOS (Panalytical B.V., Almelo, Holanda) sobre um fluxo de He. A análise foi efectuada utilizando o software SuperQ IQ+ (Panalytical B.V., Almelo, Holanda).

Resistência flexural bi-axial

O teste de resistência flexural bi-axial utilizado foi do tipo pistão sobre três bolas (tradução livre do inglês: *piston-on-three-ball test*).

Para tal, e de acordo com as instruções presentes no ISO 6872 de 2008, foi utilizado uma máquina de testes universal Z020 (figura 14) (Zwick/Roell, Ulm, Alemanha), e um dispositivo próprio, fabricado para o efeito (fig 15), para realização do teste de resistência flexural bi-axial.

As amostras ficam apoiadas em três esferas de aço que estão colocadas num porta-amostras. As amostras colocam-se numa posição concêntrica às esferas para que a carga seja aplicada no centro da amostra.

É colocado uma película plástica não-rígida, de polietileno, com espessura menor que 0,05 mm, entre as esferas e a amostra, e outra entre a amostra e o pistão de carga. Isto para distribuir equilibradamente a pressão de contacto.

As esferas metálicas utilizadas tem o diâmetro de 3 mm (Sociedade de Rolamentos SDR, Aveiro, Portugal).

A máquina de testes universal aplica e regista a carga necessária para a fractura das amostras.

A velocidade utilizada foi 1 mm/min.

O software da máquina de testes cria para cada ensaio um ficheiro informático contendo a informação do teste. Nesse ficheiro está incluída a força necessária para fracturar a amostra, valor que toma na fórmula o símbolo σ .

Utiliza-se a seguinte equação para calcular a resistência flexural (ISO 6872:2008).

$$\sigma = - 0,238 \, 7P (X - Y)/b^2$$

onde:

σ é a força de tensão máxima no centro, em Mega Pascals (MPa);

P é a carga, em Newtons (N), que causa a fractura;

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

$$X = (1-\nu)\ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\nu)/2](r_2/r_3)^2 ;$$

$$Y = (1+\nu)[1+\ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu)(r_1/r_3)^2$$

b é a espessura da amostra, em milímetros, no ponto de origem da fratura

ν é o coeficiente de Poisson. Como o coeficiente não é conhecido para os diferentes materiais cerâmicos, de acordo com a metodologia prevista no ISO 6872 de 2008, foi utilizado o valor de 0,25;

r_1 é o raio, em milímetros, do círculo de suporte. Neste caso, o valor de r_1 é de 5,5mm;

r_2 é o raio, em milímetros, da área carregada. Neste caso, o valor é de 0,75mm;

r_3 o raio, em milímetros, do espécimen a ser testado.



Figura 14 - Máquina de testes universal Z020 (Zwick/Roell, Ulm, Alemanha)

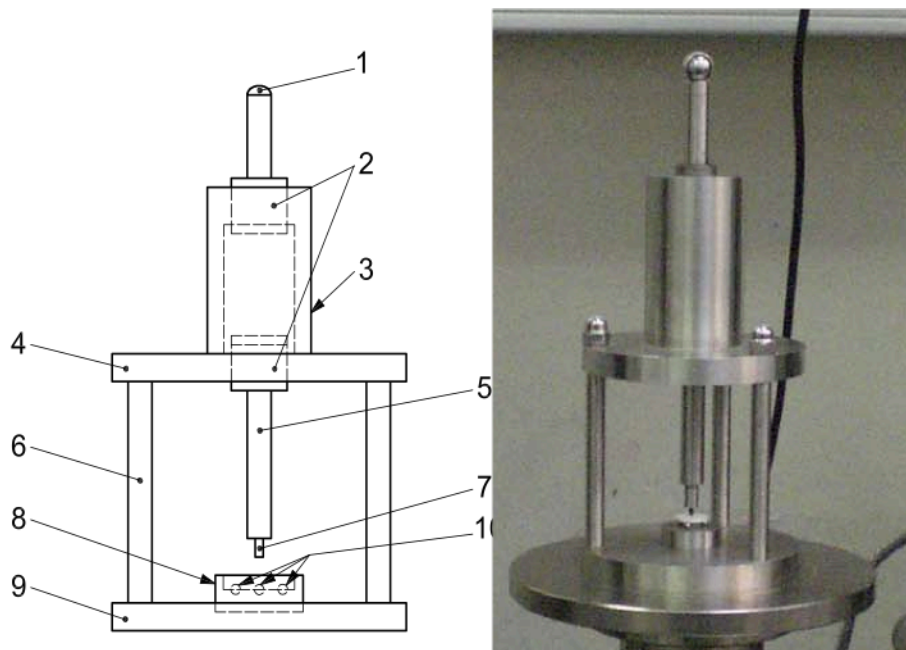


Figura 15 - Diagrama do dispositivo para ensaio de BFT e dispositivo colocado na máquina de testes universal

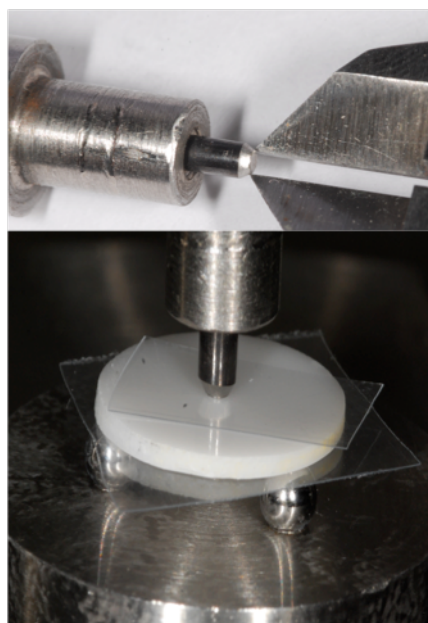


Figura 16 – Pistão do dispositivo de teste de BFT, a ser medido com a craveira (cálculo do valor de r_2) e o pistão sobre uma amostra.

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

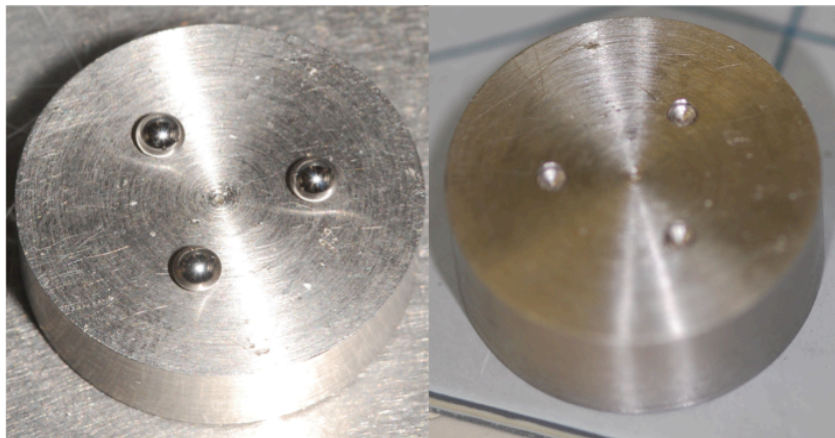


Figura 17 - Suporte para as amostras, com e sem as esferas de aço

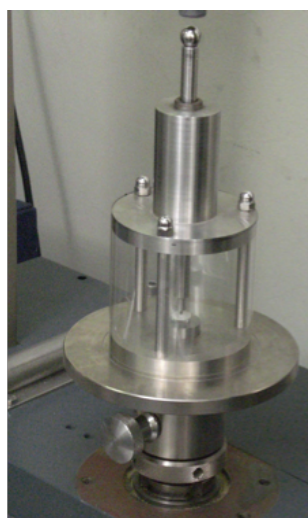


Figura 18 – Dispositivo de ensaio de BFT com película protectora

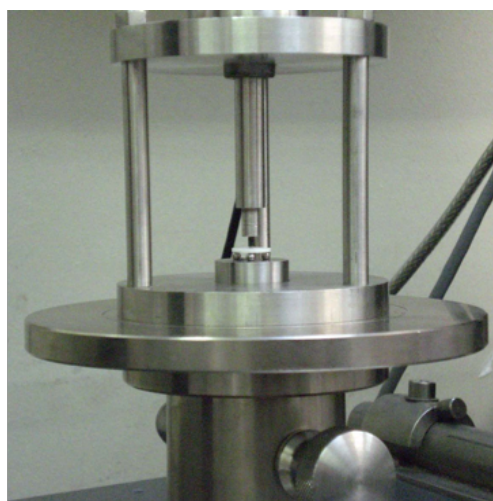


Figura 19 - Dispositivo de ensaio de BFT sem película protectora

5.2 Métodos

Registo fotográfico das amostras

Assim que recebidas do fabricante, as amostras, em forma de disco, foram separadas por material e numeradas, catalogadas com uma lapiseira com o respectivo número, na face lateral da amostra.

De seguida, foram fotografadas. Foi utilizada uma máquina fotográfica Nikon D80 (Nikon, Nikon Corporation, Tóquio, Japão), equipada com uma lente Medical Nikkor 120mm f/4,0 IF (Nikkor, Nikon Corporation, Tóquio, Japão).

A máquina estava apoiada num tripé com a horizontal nivelada. O corpo da máquina foi colocado a 45⁰ com a vertical, angulação confirmada com um esquadro.

Utilizou-se uma sensibilidade de ISO 100, à velocidade de 1/200s, na proporção de 1/1, com o flash incorporado da objectiva activado.

Como a distância focal não se altera nesta objectiva, as amostras foram colocadas a uma altura padronizada, de forma a estarem sempre focadas.

Cada fotografia foi tirada com um temporizador, com um atraso de 2s em relação ao momento da pressão do botão do disparo, de forma a reduzir a vibração originada pelo pressionar do botão.

Foram tiradas 5 fotografias de cada amostra, mostrando ambas as faces.

As amostras estavam colocadas em cima de um espelho para fotografia intra-oral, opostas a uma placa reflectora para fotografia, de forma a espalhar a luz e minimizar a existência de sombras.

O diâmetro das amostras foi depois medido 3 vezes utilizando uma craveira digital (Fischer Darex, Le Chambon Feugerolles, França) e registados os valores e a média desses 3 valores (figura 20). A sua espessura foi medida 3 vezes também com a craveira e anotados os valores e a média desses valores. Foi registado se as faces das amostras eram ou não paralelas. Foi registado se as amostras apresentavam danos ou fracturas consideráveis, resultantes do processo de fabricação.

O método para verificar se as amostras são paralelas consiste em segurar a amostra entre as pinças da craveira, contra uma luz forte, e verificar se há passagem de luz entre as faces da amostra e as pinças da craveira.

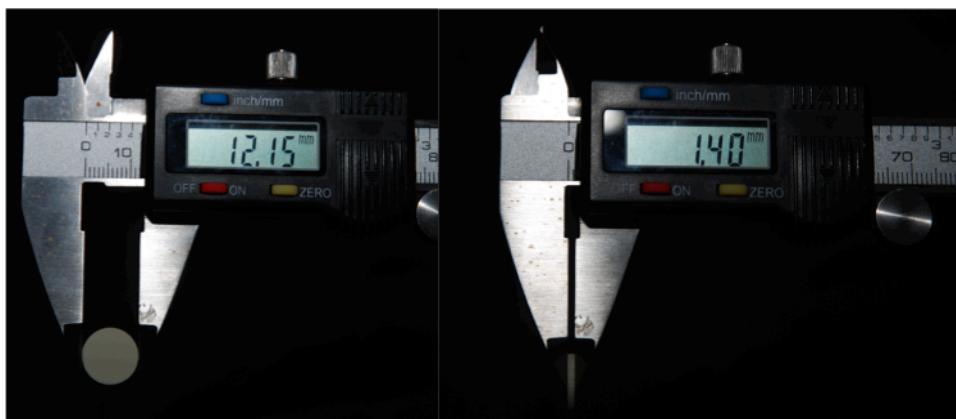


Figura 20 - Medição do diâmetro e espessura das amostras

As amostras fracturadas foram substituídas por amostras integras.

Todos os valores foram registados numa ficha própria, única de cada amostra. De forma a facilitar a identificação das amostras, a cada amostra corresponde um código, único e irrepetível, onde constam o número da amostra, o tipo de material e o teste efectuado.

Às amostras Lava corresponde a letra “L”, às IPS as letras “IPS” e às de NanoZr a letra “P”.

Ao grupo de controlo correspondem as letras “As”, ao grupo Termociclado em Saliva as letras “Sa”, ao grupo Termociclado em Saliva + Flúor as letras “NaF”, e ao grupo Autoclavado as letras “Ac”.

Ao teste de difracção de raios X correspondem as letras “DRX”, ao teste de fluorescência de raios X as letras “FRX”, ao teste de resistência flexural bi-axial correspondem as letras “BFT”.

Assim, a título de exemplo, a terceira amostra do material Lava, grupo Termociclagem em Saliva, que fosse testada no teste de Resistência Flexural Bi-Axial, corresponderá o código L-Sa3-BFT.

Para cada material, as amostras foram distribuídas aleatoriamente em quatro grupos: Autoclave (Ac), Controlo (As), Saliva (Sa) e Saliva+Flúor (NaF).

Polimento

Todas as amostras foram sujeitas ao mesmo protocolo de polimento.

De acordo com o ISO 6872:2008, as amostras foram polidas em meio contendo diamante, com um grão de 30 μ m a 40 μ m, e um polimento final com um meio contendo diamante com um grão de 15 μ m a 20 μ m. Para tal, foram utilizados os discos Carbimet PSA (Buehler Ltd, Lake Bluff, Illinois, EUA), de P400 e P1200, correspondentes a um grão de 35 μ m e 15,3 μ m respectivamente, na polidora LaboPol-4 (Struers Inc., Cleveland, Ohio, EUA).

Cada face foi polida durante 15 minutos com ambos os discos, primeiro com o disco de P400 e depois o de P1200 (ISO 6872:2008).

As amostras foram polidas a uma velocidade constante de 120 rpm, sob água corrente. Para assegurar uma distribuição equilibrada das forças verticais, as amostras foram sempre polidas em grupos de três.

Verificou-se novamente o paralelismo das faces com a craveira digital, medindo a espessura em três pontos aleatórios. A espessura não poderá variar mais que 0,05mm da média das três medições.

As amostras foram depois observadas numa lupa estereoscópica (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemanha) à ampliação de 20x. No caso de se verificarem riscos na superfície, as amostras eram polidas em ambas as faces durante 2 minutos com o disco P1200, e novamente observadas. Este passo é repetido até não se observarem mais riscos sob esta ampliação.

De seguida, as amostras foram limpas com 75% de etanol (Etanol Absoluto PA, Panreac Química S.A.U., Castellar del Vallès, Espanha) numa máquina de ultra-sons (Elmasonic one, Hans Schmidbauer GmbH & Co, Singen, Alemanha) durante 15 minutos.

Envelhecimento acelerado por autoclave

As amostras do grupo Autoclavado (n=30) foram colocadas num autoclave SANoclav, modelo Las-3-13-MCS-J (Adolf Wolf – Sanoclav, Hausen, Alemanha).

A autoclavagem decorreu à temperatura de 134°C, à pressão de 2 bar, durante 5 horas, de acordo com as instruções do ISO 13356:2008 (secção 4.8 – Accelerated Aging Test). Após a autoclavagem, as amostras foram retiradas do autoclave e secas com compressas esterilizadas.

Envelhecimento por termociclagem em saliva:

As amostras do grupo termociclado em saliva (n=30) foram colocadas em 3 redes de plástico, cozidas com linha de costura em células individualizadas, e registadas as suas posições relativas. Cada material estava inserido numa rede identificada por um anel colorido, como na figura 21. As três redes foram sobrepostas, colocadas na cesta metálica porta-amostras da termocicladora.

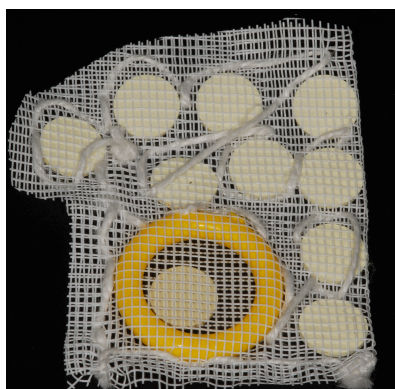


Figura 21 - Amostras para termociclagem

A termociclagem decorreu durante 30000 ciclos, à temperatura alternada de $5^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ e $55^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$, durante 30 segundos cada banho. A passagem pelos dois banhos constitui um ciclo.

Os banhos estavam preenchidos com solução de saliva artificial, conforme a fórmula de Y.Ericson, citada por Arvidson e Johanson em 1985 (Arvidson e Johanson, 1985).

De acordo com Gale e Darvell, um ano de uso clínico corresponde a 10000 ciclos de termociclagem (Gale e Darvell, 1999). Assim, simularam-se o equivalente a 3 anos de uso clínico.

No fim da termociclagem, as amostras foram removidas da cesta, removidas das células de plástico sem perder a referencia de cada amostra, e passadas por água destilada para remoção dos cristais que se depositaram à superfície.

Envelhecimento por termociclagem em saliva e flúor

As amostras do grupo termociclado em saliva e flúor (n=30) foram sujeitas ao procedimento anterior, com a diferença que a solução utilizada continha uma adicção de 0,2% de fluoreto de sódio, a pH neutro.

5.2.1 Difracção de raios X

Para análise por difracção de raios X, as amostras foram divididas em 4 grupos:

Grupo 1 - Controlo (3 amostras, uma de cada material)

Grupo 2 - Envelhecimento em autoclave (3 amostras, uma de cada material)

Grupo 3 - Envelhecimento por termociclagem em saliva artificial (3 amostras, uma de cada material)

Grupo 4 - Envelhecimento por termociclagem em saliva artificial e flúor (3 amostras, uma de cada material)

A quantidade de fase monoclinica foi então determinada usando a metodologia descrita em ASTM F1873-98, secção 4.4.

As amostras foram então levadas ao difractometro Rigaku Dmax III-C 3kW, onde foram analisadas utilizando radiação CuK α a 40 kV e 30mA, 2θ entre os 20° e os 65°.

O ensaio é realizado à temperatura ambiente (25°C), medidas as intensidades durante 1s com intervalos de 0,040°.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação das posições e intensidades dos picos com os dados listados nos ficheiros da JCPDS, e foram efectuados difractogramas para cada amostra.

5.2.2 Fluorescência de raios X

Para análise por fluorescência de raios X, as amostras foram divididas em 4 grupos:

Grupo 1 - Controlo (3 amostras, uma de cada material)

Grupo 2 - Envelhecimento em autoclave (3 amostras, uma de cada material)

Grupo 3 - Envelhecimento por termociclagem em saliva artificial (3 amostras, uma de cada material)

Grupo 4 – Envelhecimento por termociclagem em saliva artificial e flúor (3 amostras, uma de cada material)

As amostras foram então analisadas num Panalytical XRF-WDS 4 kW AXIOS (Panalytical B.V., Almelo, Holanda) sobre um fluxo de He. A análise foi efectuada utilizando o software SuperQ IQ+ (Panalytical B.V., Almelo, Holanda).

5.2.3. Resistência Flexural Bi-Axial

Para ensaio de resistência flexural bi-axial, 90 amostras, 30 de cada material, foram distribuídas aleatoriamente em 4 grupos:

- Controlo (As);
- Autoclavado (Ac);
- Termociclado em Saliva (Sa);
- Termociclado em Saliva (NaF);

De seguida, todas as amostras foram testadas de acordo com as definições do teste de resistência flexural bi-axial, numa máquina de testes universal Z020 (Zwick/Roell, Ulm, Alemanha). A ordem pela qual as amostras foram testadas foi baseada numa lista aleatorizada.

Após teste das amostras, os fragmentos resultantes foram recolhidos.

Posteriormente, os fragmentos das amostras foram reposicionados na sua posição original e fotografados.

Para cada amostra, foi encontrada a localização provável da origem da fractura (figura 22), de acordo com as instruções contidas em ASTM C1499-03 (ASTM Standard C1499-03, 2003, Capítulo 10 – “Calculation of Results”).

Colocou-se uma folha de acetato com um ponto por cima da amostra. A posição do ponto permitiu registar a posição da origem da fractura por meio fotográfico (Figura 22).

De seguida, utilizando uma craveira digital (Fischer Darex, Le Chambon Feugerolles, França) mediu-se e registou-se a espessura da amostra no ponto da origem da fractura, que é o valor b na fórmula de cálculo da BFT.

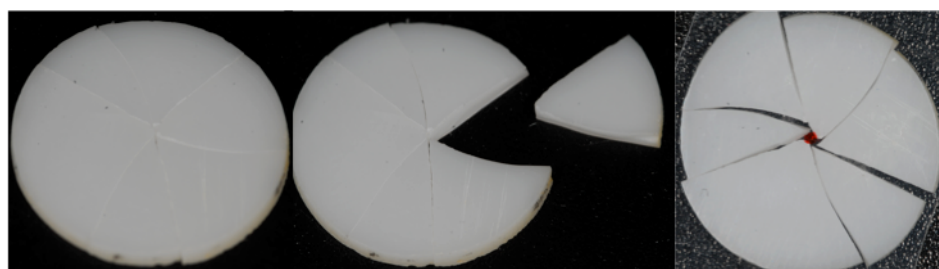


Figura 22 – Amostra de Lava com fragmentos unidos, separados, e com marca no local de origem provável da fractura

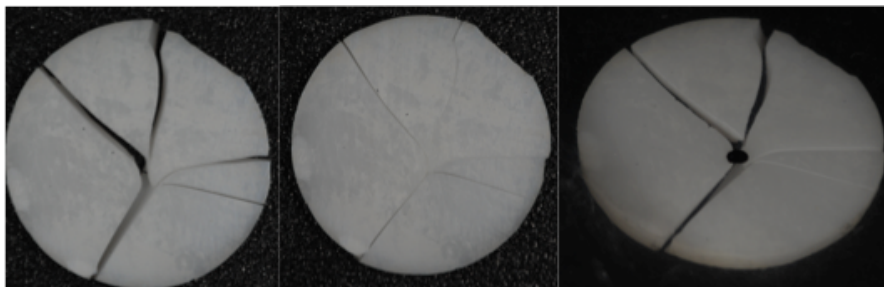


Figura 23 – Amostra de IPS com fragmentos separados, unidos, e com marca no local de origem provável da fractura



Figura 24 – Amostra de NanoZr com fragmentos separados, e com marca no local de origem provável da fractura

6 - Resultados

6.1 Resultados de difracção de raios X

Do ensaio de difracção de raios X, resulta uma tabela que combina os valores de intensidade com o ângulo 2θ , e daí o software do difractómetro elabora um gráfico como exemplificado nos gráficos 1 e 2.

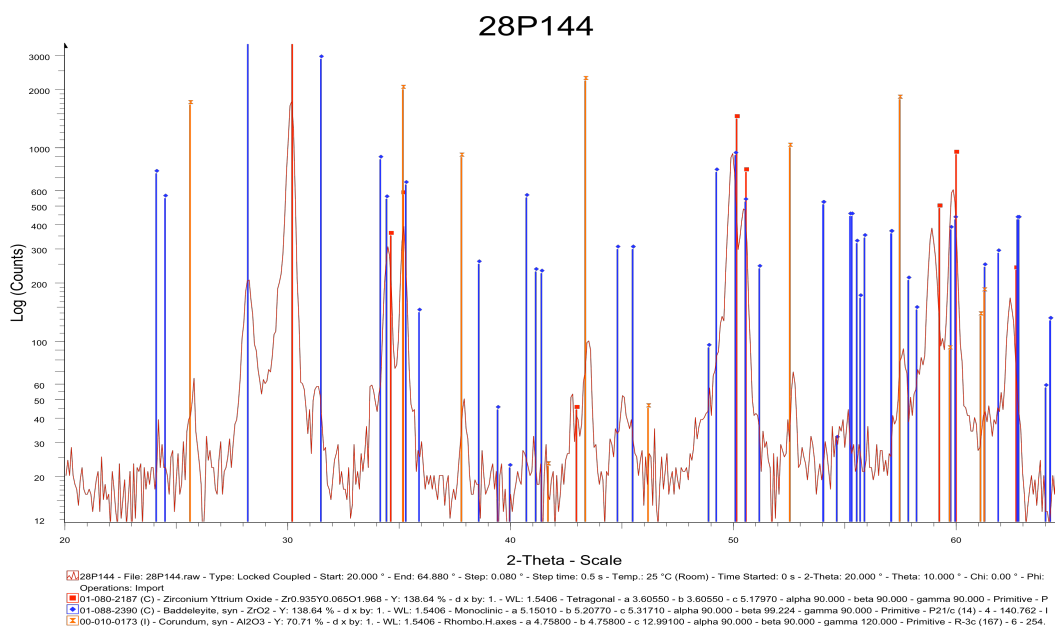


Gráfico 1 - Difractograma de uma amostra de NanoZr

No gráfico 1 podemos observar o gráfico com as contagens de intensidades de sinal e respectiva gama 2θ . Nesta mesma figura observamos, sobrepostos ao gráfico, as posições e intensidades dos picos das fases cristalinas de ZrO₂ tetragonal (linhas vermelhas), ZrO₂ monoclinica (linhas azuis), e Al₂O₃ (linhas amarelas), conforme listados nos ficheiros da JCPDS. É por comparação destas referências com os valores obtidos nas nossas análises que identificamos a presença das fases cristalinas, assim como a respectiva intensidade de sinal.

Na identificação das fases *m* e *t*, identificámos as seguintes zonas:

Fase *m* – $2\theta = 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$

Fase *t* – $2\theta = 30,2^\circ$

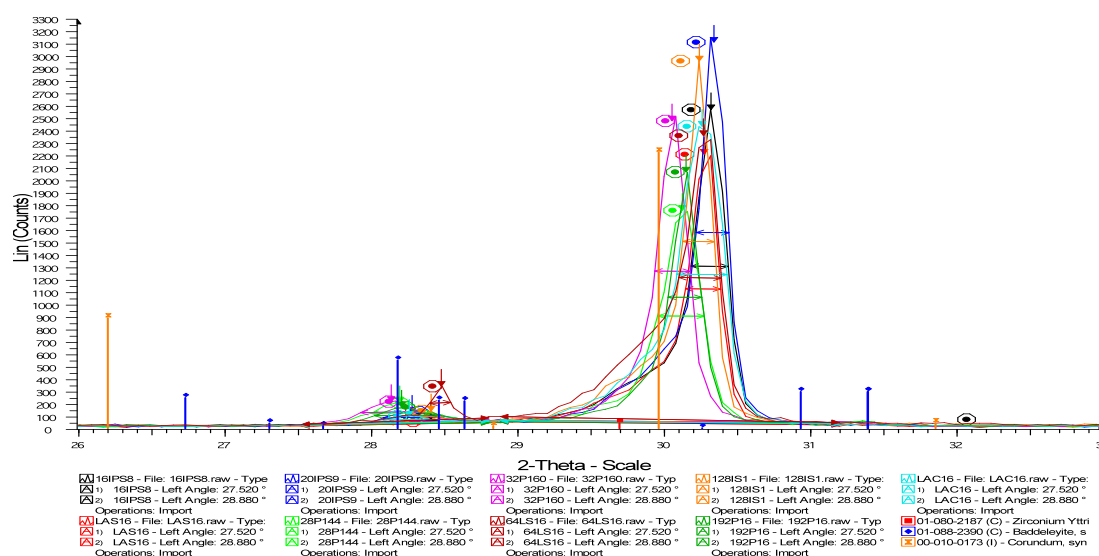


Gráfico 2 - Difractograma de varias amostras

No gráfico 2 apresenta-se a sobreposição dos difractogramas de várias amostras, numa escala linear. Ao medir a área integrada sob determinado intervalo angular, o software pode dar-nos uma indicação acerca da quantidade de fase presente.

Os dados obtidos foram transferidos para uma tabela de uma folha de cálculo (Microsoft Excel, Microsoft Corporation, Redmond, Washington, EUA) e foram elaborados os seguintes gráficos (gráficos 3 a 19).

Nestes gráficos mostram-se, para além do difractograma geral, de 20° a 65° de 2θ , difractogramas parciais que permitem observar melhor a intensidade de sinal nas gamas 27° a 31° de 2θ .

6.1.1

Lava

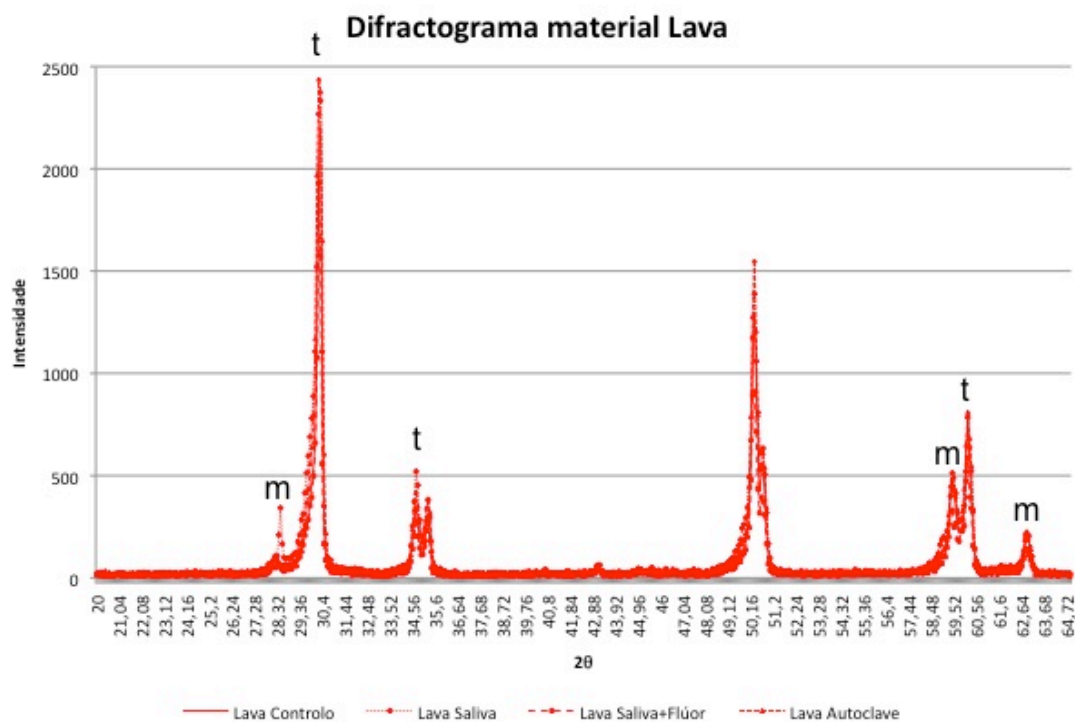


Gráfico 3 - Diffractograma do material Lava, assinaladas as fases correspondentes aos picos de intensidade. t - ZrO_2 tetragonal, m - ZrO_2 monoclinica

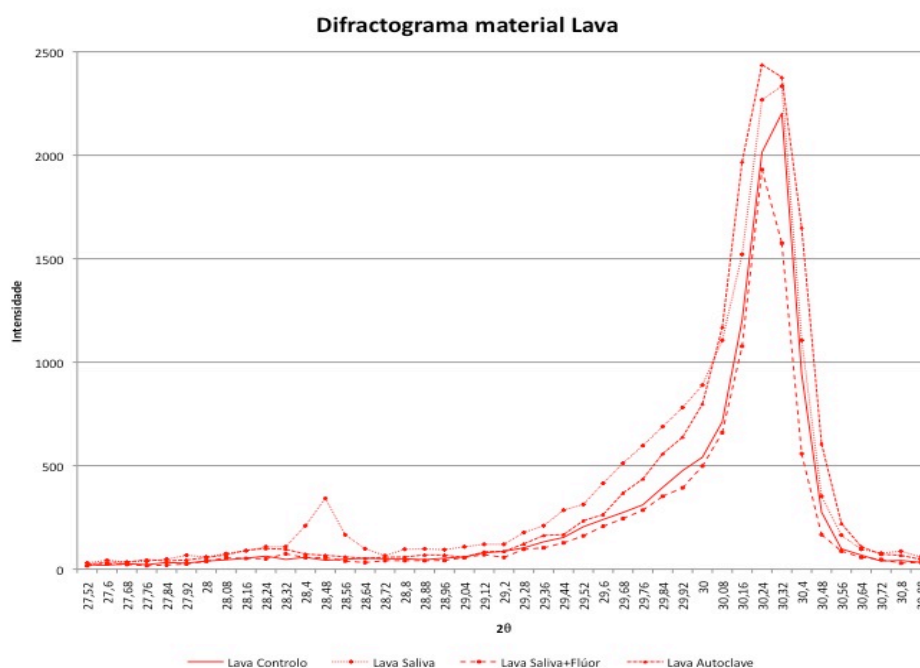


Gráfico 4 - Diffractograma do material Lava, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termociclado em saliva e Termociclado em saliva + fluór, na gama 2θ 27,52⁰ – 30,88⁰

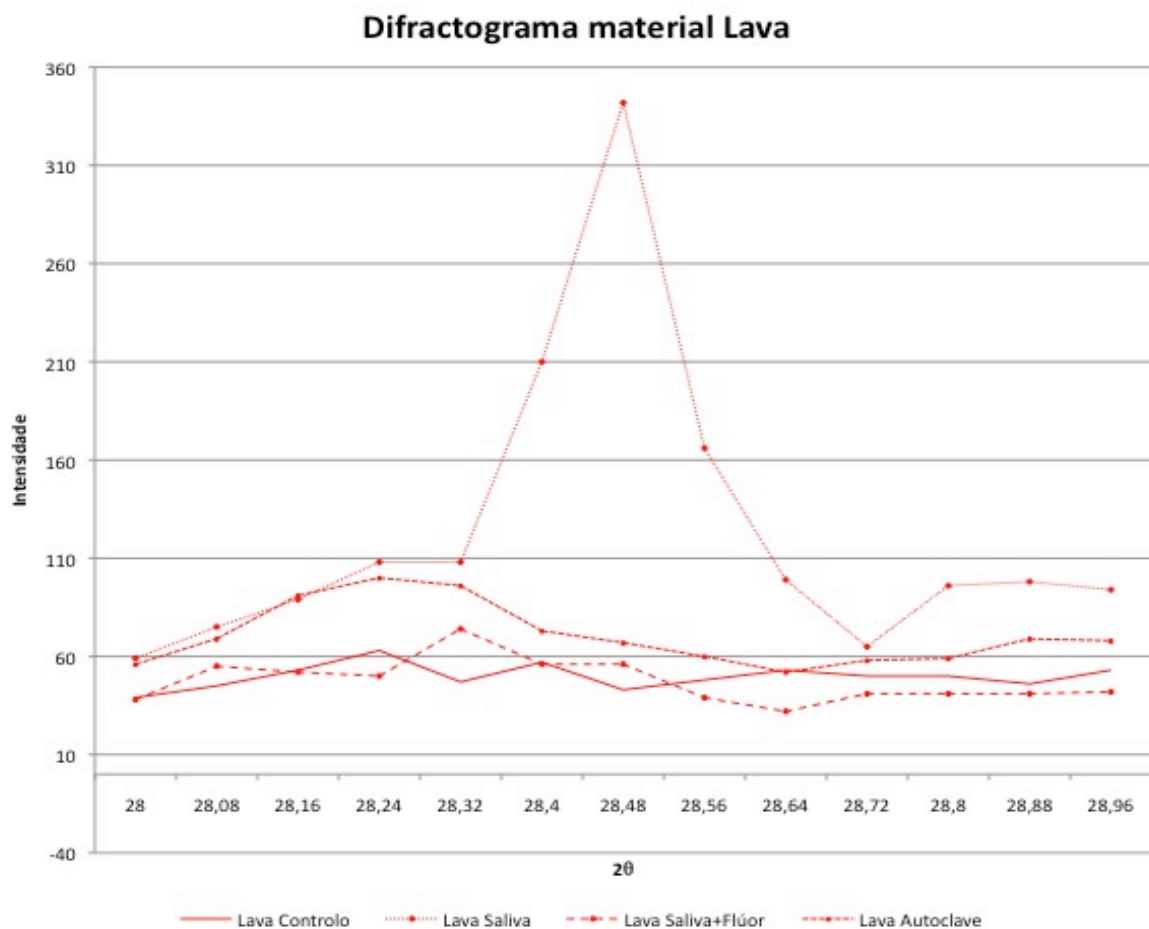


Gráfico 5 - Difractograma do material Lava, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em saliva e Termociclado em saliva e flúor, na gama 2θ 28° - 29°

Verifica-se um aumento bastante pronunciado do pico de intensidade na zona dos 28° de 2θ , correspondente à fase *m*, na amostra termociclada relativamente aos restantes grupos experimentais. Pode afirmar-se que houve aumento de fase *m* na amostra termociclada relativamente ao grupo de controlo.

6.1.2 IPS

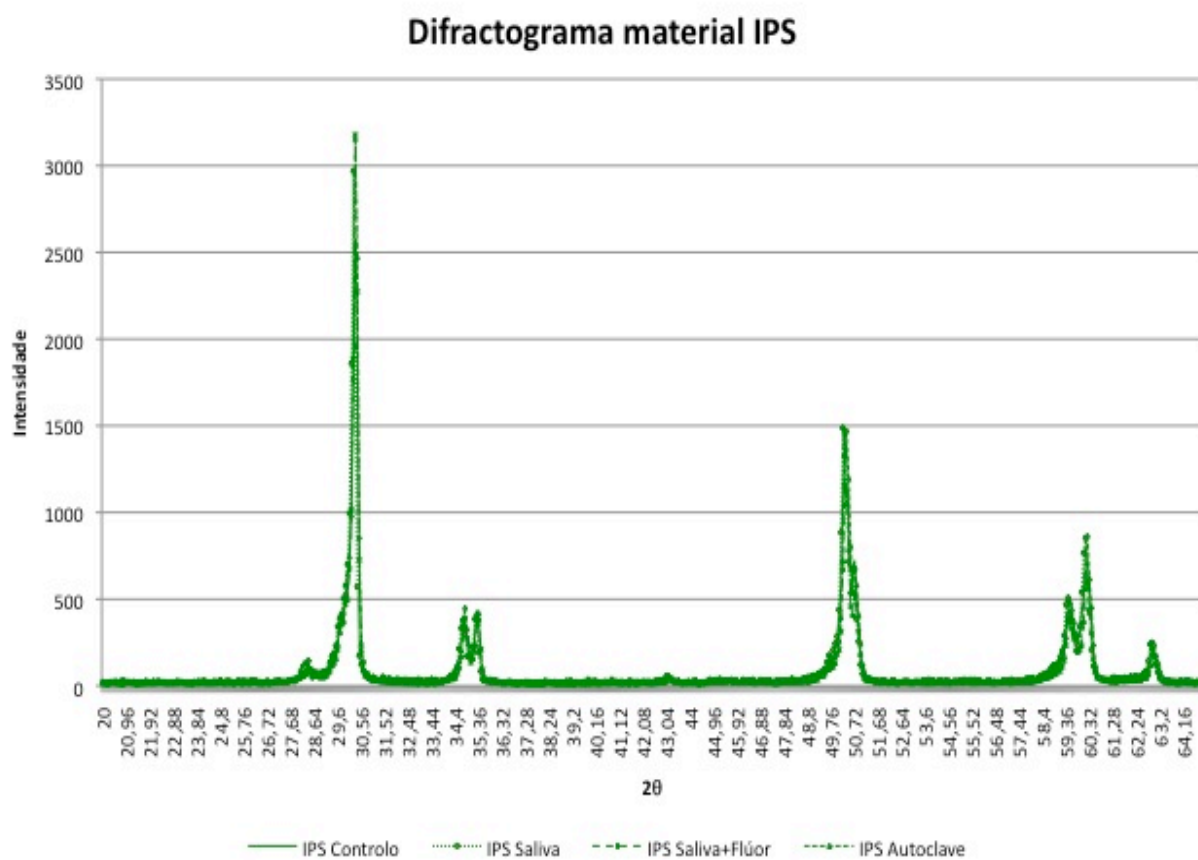


Gráfico 6 - Difractograma do material IPS, assinaladas as fases correspondentes aos picos de intensidade. t - ZrO_2 tetragonal, m - ZrO_2 monoclinica

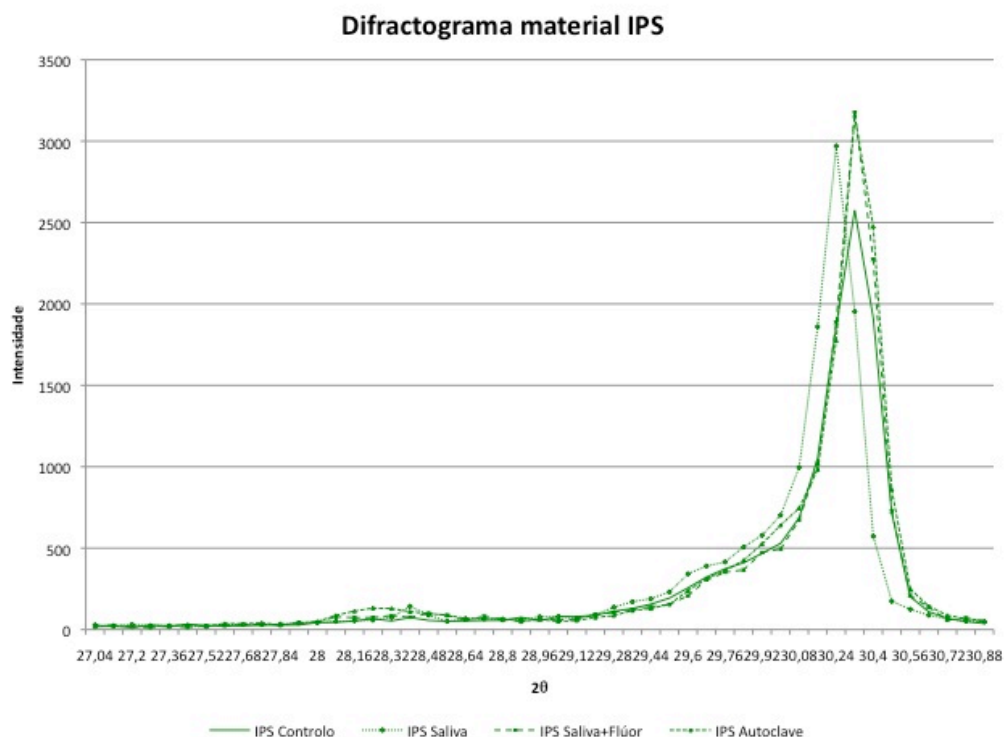


Gráfico 7 - Diffractograma do material IPS, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em saliva e Termocilado em saliva e flúor, na gama 2θ 27,52° – 30,88°

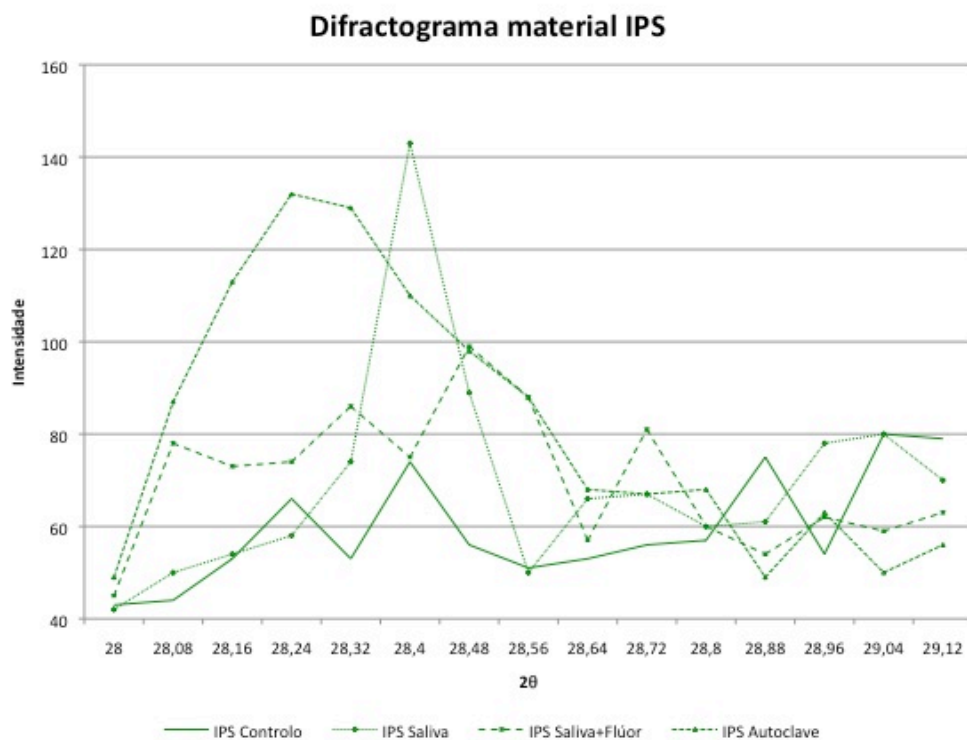


Gráfico 8 - Diffractograma do material IPS, para os grupos Controlo, Autoclavado, Termocilado em Saliva e Termocilado em Saliva e Flúor, na gama 2θ 28° - 29°

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Verifica-se, no gráfico 8, um aumento de intensidade de sinal maior nas amostras Termociclada em saliva e Autoclavada, na área dos 28°, correspondente à área do sinal de fase monoclinico. O comportamento do grupo autoclavado em saliva e flúor, para esta gama de angulação, é muito semelhante ao grupo de controlo.

6.1.3 NanoZr

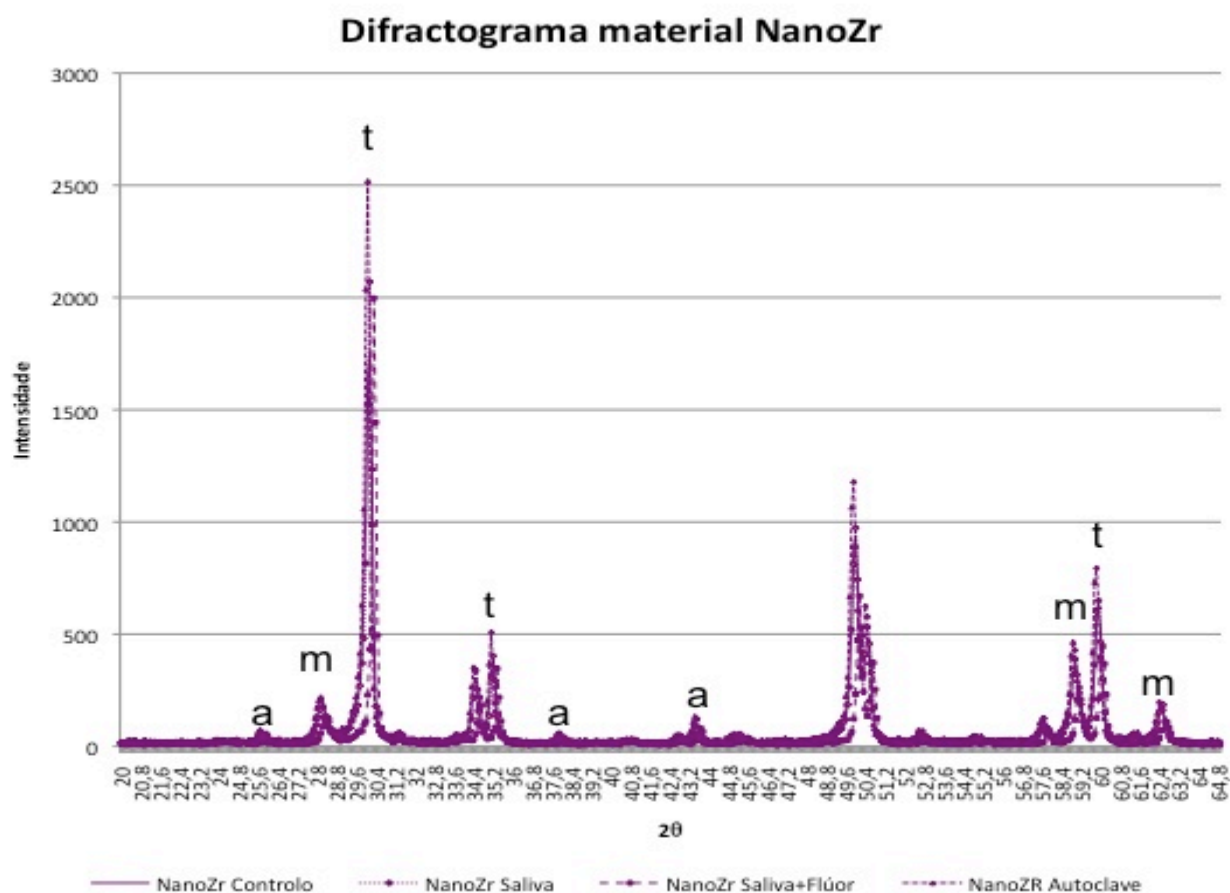
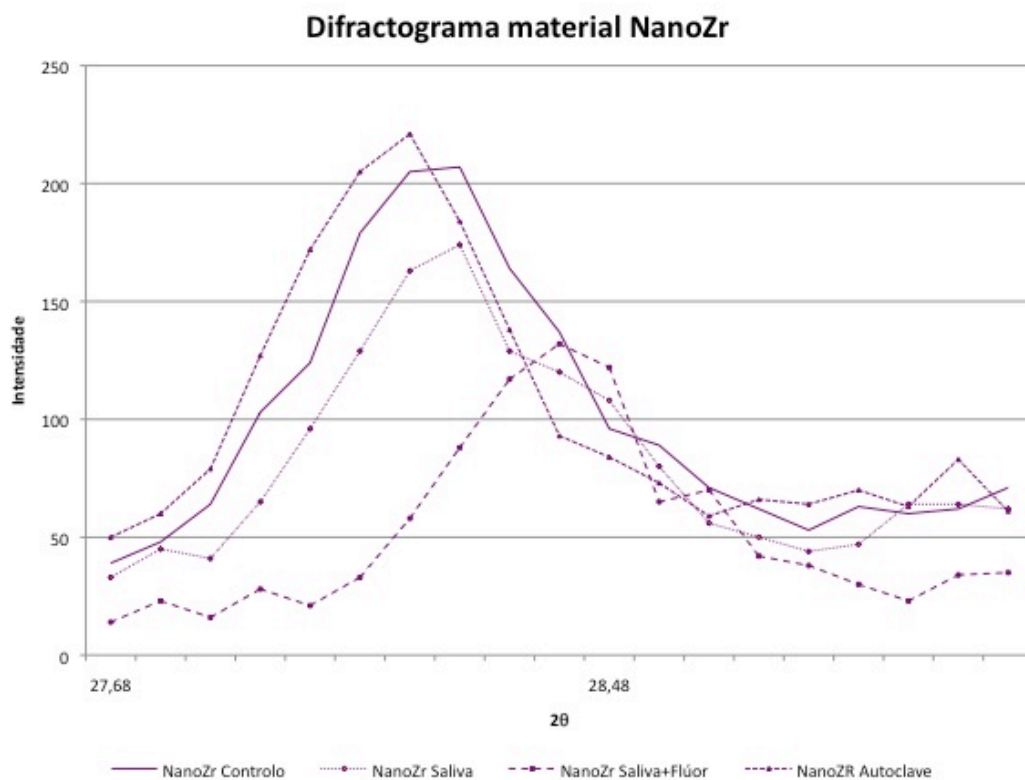
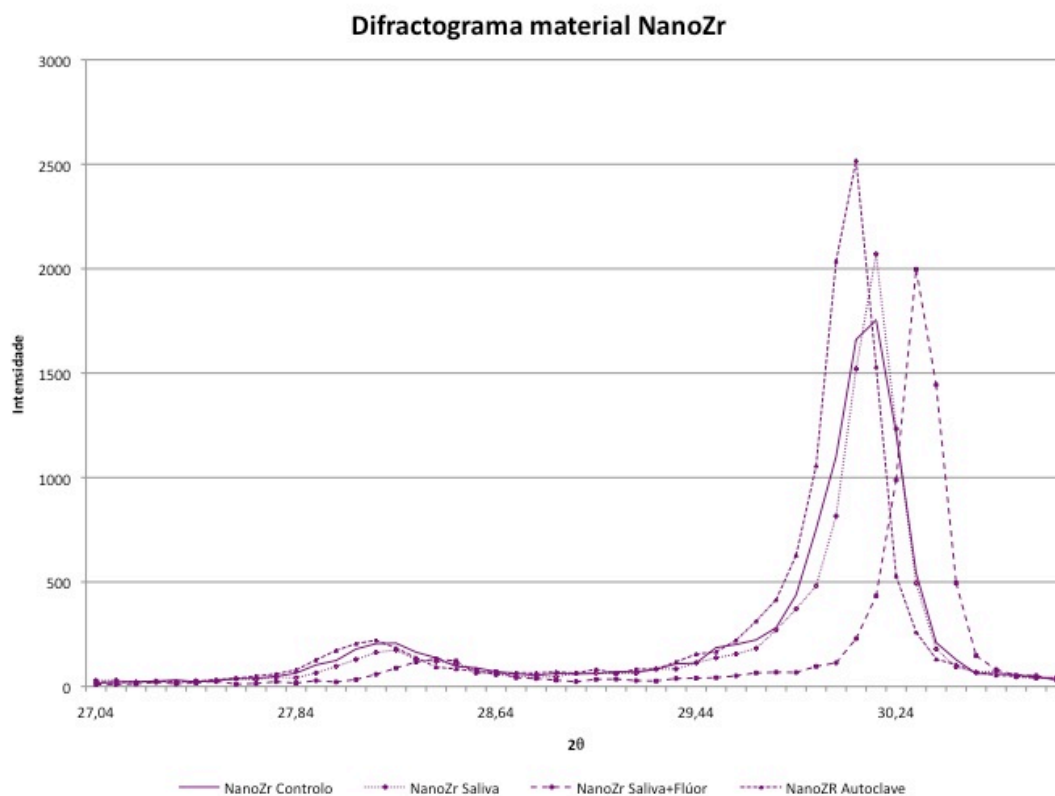


Gráfico 9 - Difractograma do material NanoZR, assinaladas as fases correspondentes aos picos de intensidade. t - ZrO_2 tetragonal, m - ZrO_2 monoclinica, a – Al_2O_3



Verifica-se, no gráfico 10, que os picos de intensidade para os três grupos são muito semelhantes. O grupo termociclado em saliva apresenta pico de maior intensidade na zona dos 30°, correspondente à fracção tetragonal.

No gráfico 11, que foca o pico correspondente à fase monoclinica, também se verificam perfis muito semelhantes. O grupo termociclado em saliva e flúor é o que apresenta menor intensidade nesta gama de ângulação.

O pico de intensidade da amostra termociclada aparece desviado para a esquerda, o que pode ser fruto da interferência dos compostos existentes à superfície resultantes da solução de saliva artificial.

6.1.4 Controlo

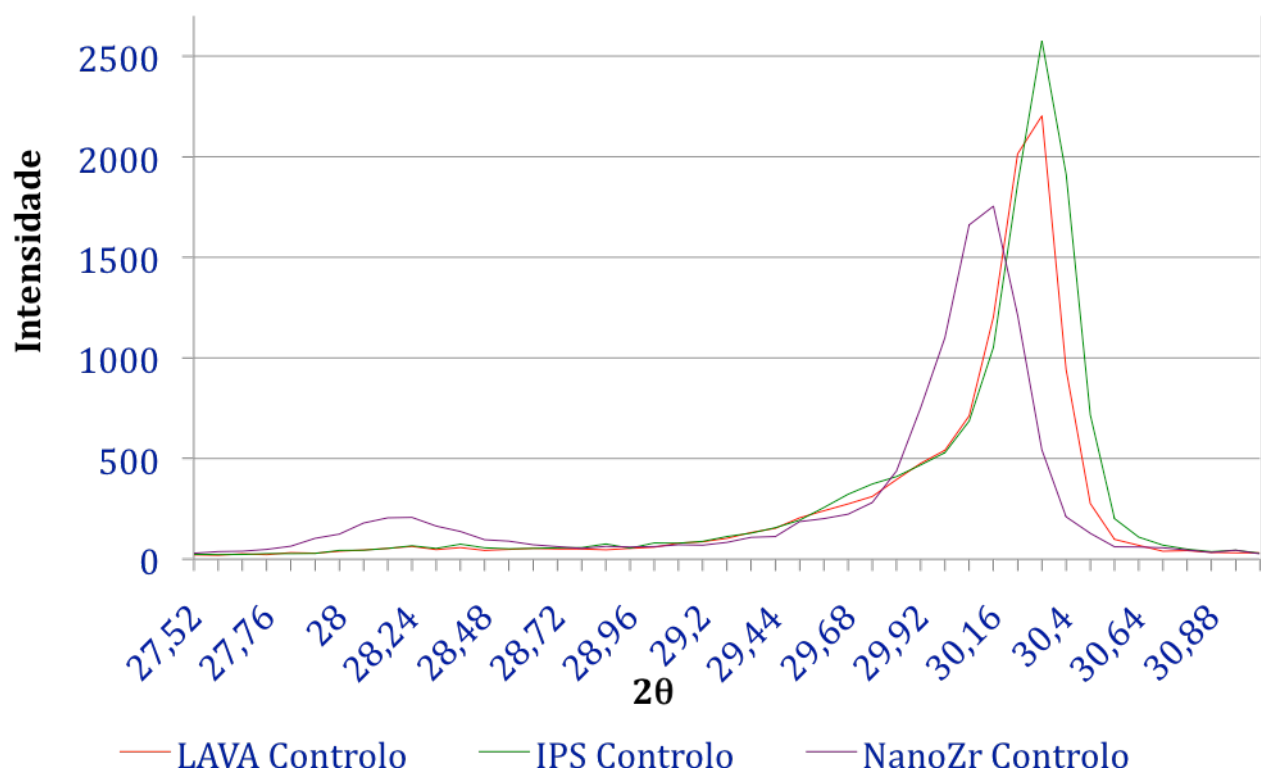


Gráfico 12 - Difractograma do grupo Controlo, na gama 2θ 27,52° – 30,88°

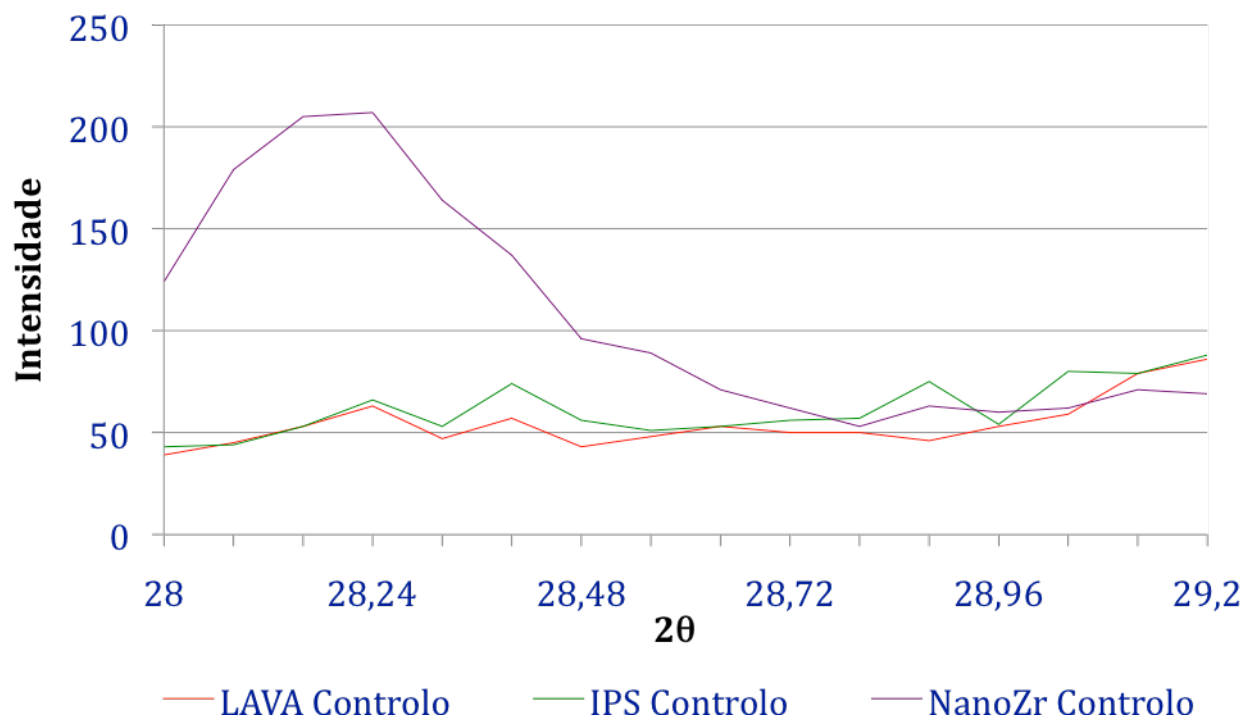


Gráfico 13 - Difractograma do grupo Controlo, na gama 2θ 28° - 29°

No grupo controlo, a amostra de NanoZr apresenta o pico correspondente à fase *t* deslocado para a esquerda (gráfico 12). Tal facto deve presumivelmente à presença de Al_2O_3 . Verifica-se também que, comparativamente com as amostras Lava e IPS, a amostra NanoZr apresenta um pico correspondente à fase *m* mais intenso e mais largo, indicando maior quantidade de ZrO_2 monoclinica (gráfico 13).

6.1.5 Autoclavado

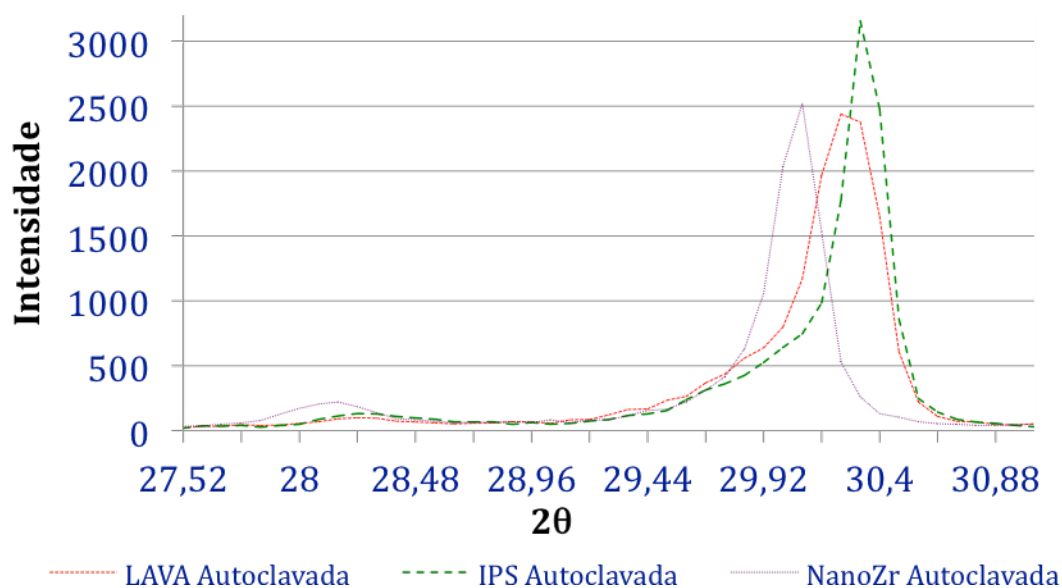


Gráfico 14 - Difractograma do grupo Autoclavado, na gama 2θ 27,52° - 30,88°

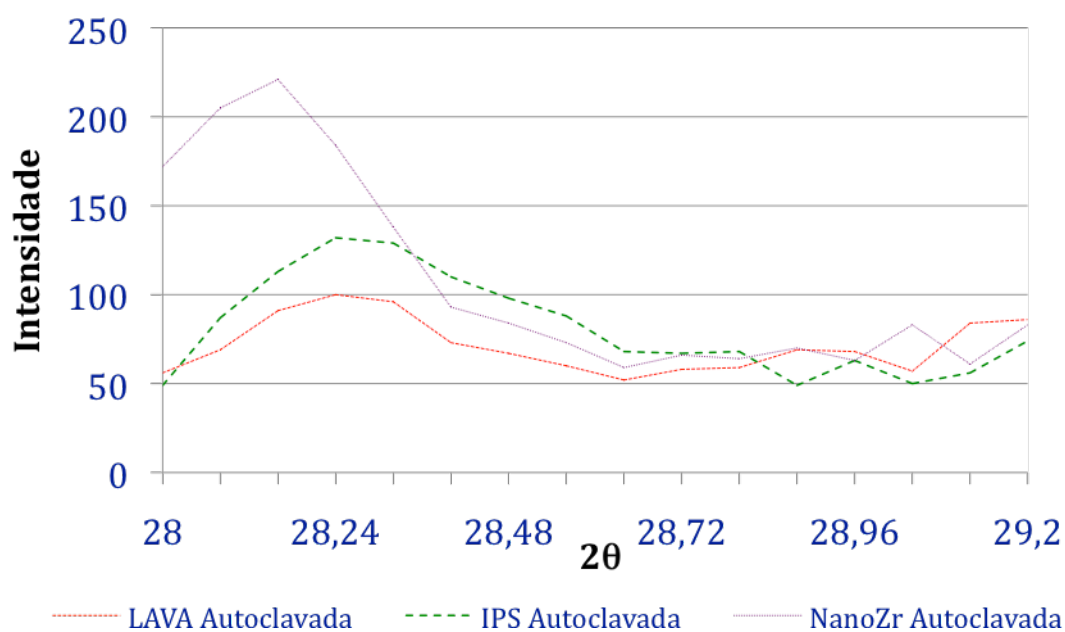


Gráfico 15 - Difractograma do grupo Autoclavado, na gama 2θ 28° - 29°

No grupo autoclavado, o pico de intensidade correspondente à fase *m* é mais intenso para a amostra NanoZr que para as amostras IPS e Lava (gráfico 15).

O pico correspondente à fase *t* é mais intenso na amostra IPS (gráfico 14).

6.1.6 Termociclado em saliva

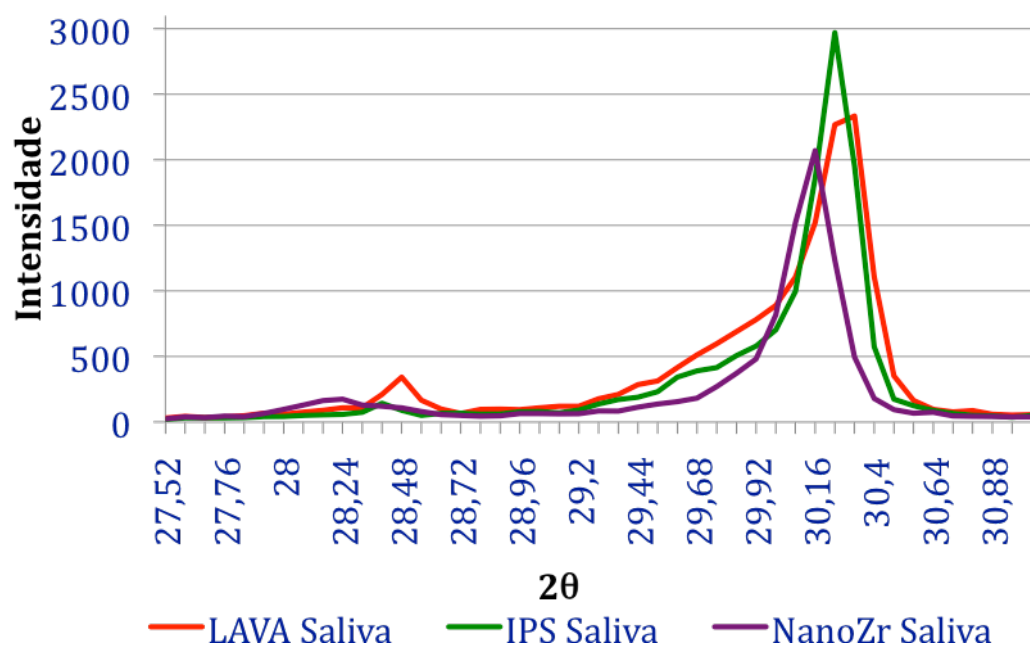


Gráfico 16 - Difratograma do grupo Termociclado em saliva, na gama 2θ 27,52° - 30,88°

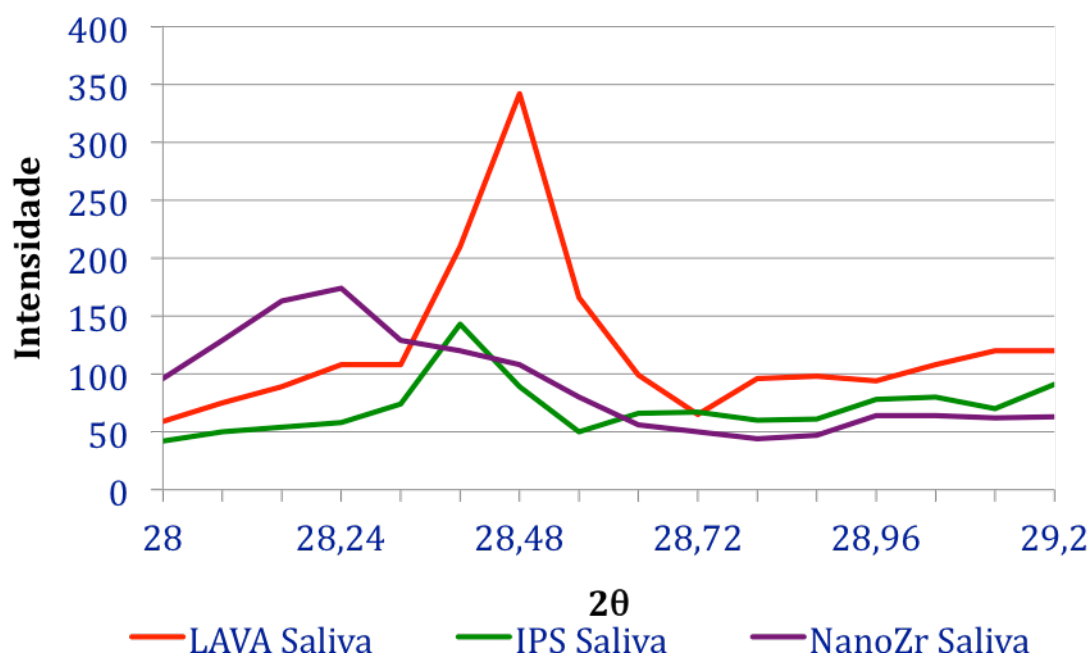


Gráfico 17 - Difratograma do grupo Termociclado em saliva, na gama 2θ 28° - 29°

No grupo termociclado em saliva, o material IPS é o que apresenta maior intensidade na gama dos 30°, correspondente à fase tetragonal (gráfico 16).

Ao observarmos a gama dos 28° aos 29° (gráfico 17), observamos que o pico de intensidade correspondente à fase *m* é significativamente mais intenso para a amostra Lava que para as amostras IPS e NanoZr.

6.1.7 Termociclado em saliva e flúor



Gráfico 18 - Difractograma do grupo Termociclado em saliva e flúor, na gama 2θ 27.52° – 30.88°

No gráfico 18, correspondente aos grupos termociclados em saliva e flúor, verifica-se que os perfis dos materiais Lava e IPS são bastante semelhantes, e que o material NanoZr apresenta maiores valores de intensidade na gama dos 28° e menores na gama dos 30°.

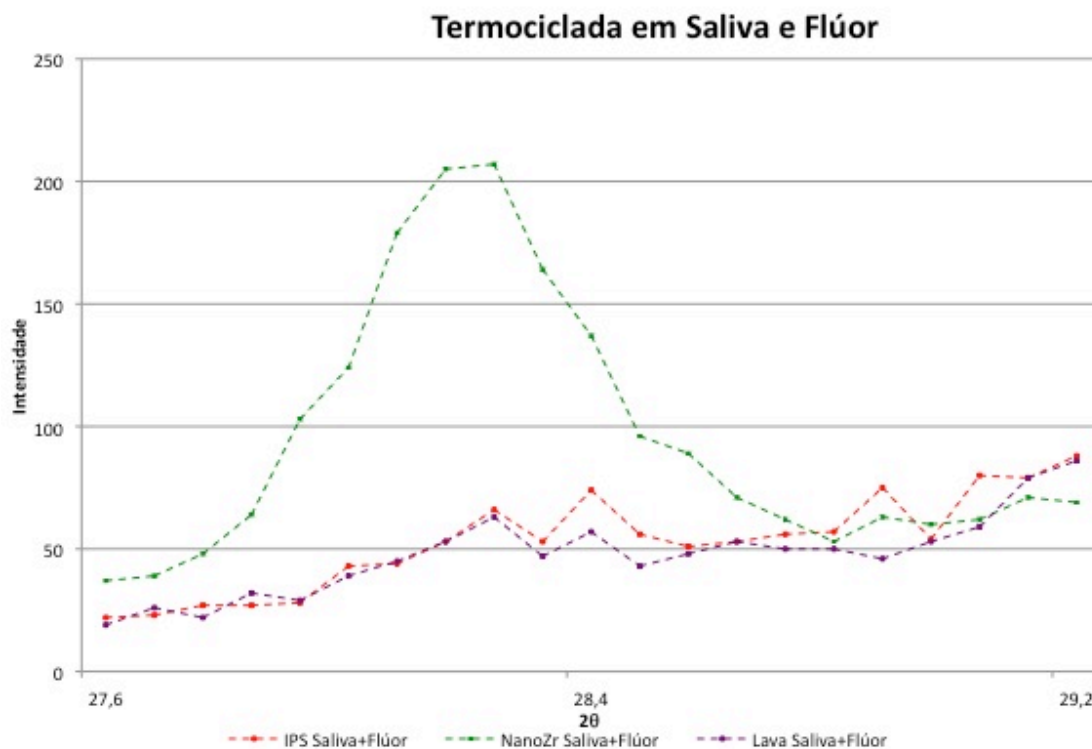


Gráfico 19 - Difractograma do grupo Termociclado em saliva e flúor , na gama 2θ $27.52^{\circ} - 30.88^{\circ}$

No gráfico 19, correspondente à fracção monoclinica, verifica-se que os perfis do materiais Lava e IPS são bastante semelhantes, e que o material NanoZr apresenta aumento significativo na gama dos 28° , comparativamente aos restantes materiais, mas semelhante ao grupo de controlo (grafico 13).

6.2 Cálculo da fracção monoclinica

Depois de elaborados os difractogramas, a intensidade da fracção monoclinica foi determinada, de entre as intensidades relativas de DRX, dos picos monoclinicos $(111)_m$ e $(11-1)_m$ e do pico tetragonal $(11-1)_t$ (Garvie e Nicholson, 1972).

Utilizando uma equação originalmente apresentada por Toraya (Toraya *et al.*, 1984), é possível calcular a fracção, em volume, de ZrO_2 monoclinica ou tetragonal (tabela 1). Trata-se de um cálculo de um valor indicativo, que nos permite avaliar o aumento ou diminuição de fase *m* nos grupos experimentais relativamente ao grupo de controle (tabela 1).

Para o material NanoZr, por não ser possível determinar a fracção, em volume, de Al_2O_3 , não é possível calcular a %, em volume, de ZrO_2 monoclinica.

Material	Grupo	%, em volume, de ZrO_2 monoclinica.
Lava	Controlo	1,5191
	Autoclave	2,3491
	Termociclagem em saliva	6,4319
	Termociclagem em saliva e flúor	0,9365
IPS	Controlo	0,0389
	Autoclave	4,3880
	Termociclagem em saliva	2,3513
	Termociclagem em saliva e flúor	2,1891

Tabela 1 - %, em volume, de ZrO_2 monoclinica, segundo fórmula de Toraya (Toraya *et al.*, 1984).

6.3 Resultado de fluorescência de raios X (FRX)

As amostras foram lidas em FRX duas a três vezes por amostra, sendo representadas na tabela 2 os valores médios dessas leituras.

Concentração (%) Amostra	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CeO ₂	HfO ₂	SO ₃
Lava controle	94	5	0,09	n.d.	0,8	0,2
IPS controle	94	4	0,4	n.d.	0,9	0,2
NanoZr controle	65	n.d.	21	13	0,6	0,03
Lava autoclavada	94	5	0,05	n.d.	0,9	0,1
IPS autoclavada	94	4	0,4	n.d.	0,7	0,2
NanoZr autoclavada	69	n.d.	15	15	0,7	n.d.
Lava termociclada em saliva	77	4	0,2	n.d.	0,7	n.d.
IPS termociclada em saliva	74	4	0,3	n.d.	0,8	n.d.
NanoZr termociclada em saliva	53	n.d.	12	11	0,5	n.d.
Lava termociclada em saliva + flúor	77	4	0,2	n.d.	0,7	n.d.
IPS termociclada em saliva + flúor	74	4	0,3	n.d.	0,8	n.d.
NanoZr termociclada em saliva + flúor	53	n.d.	12	11	0,5	n.d.

Tabela 2 - Análise elemental em FRX (n.d. – Não detectado).

As amostras termocicladas apresentavam, adicionalmente, os seguintes elementos, apresentados na tabela 3:

Concentração (%) Amostra	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Cl
Lava termociclada em saliva	1	6	1	5	7	0,9
IPS termociclada em saliva	0,9	7	2	1	9	0,8
NanoZr termociclada em saliva	2	7	2	1	11	0,7
Lava termociclada em saliva + Flúor	1	6	1	0.5	7	0,9
IPS termociclada em saliva + flúor	0,9	7	2	1	9	0,8
NanoZr termociclada em saliva + flúor	2	7	2	1	11	0,7

Tabela 3 - Elementos adicionais encontrados nas amostras termocicladas em saliva

6.4 Resultado dos testes mecânicos de resistência flexural bi-axial (BFT)

Depois de testadas as amostras, os valores obtidos foram processados numa folha de cálculo (Microsoft Excel, Microsoft Corporation, Redmond, Washington, EUA) de acordo com a fórmula para BFT (ISO6872:2008).

Foram feitas as médias dos 10 valores de BFT para cada grupo (n=10), presentes na tabelas 4 e 5.

Grupo	Valor médio BFT (MPa)	Desvio Padrão
Lava controle	1297,31	154,63
IPS controle	1049,60	115,92
NanoZr controle	1166,77	130,77
Lava autoclavada	1265,41	232,86
IPS autoclavada	1105,20	103,63
NanoZR autoclavada	1257,19	73,21
Lava termociclada em saliva	1370,59	415,65
IPS termociclada em saliva	905,73	351,37
NanoZR termociclada em saliva	1124,20	228,60
Lava termociclada em saliva e flúor	837,55	477,39
IPS termociclada em saliva e flúor	890,01	326,33
NanoZR termociclada em saliva e flúor	1153,16	133,74

Tabela 4 - Média dos valores de BFT, em MPa

De seguida apresentam-se os resultados, sob a forma de gráfico.

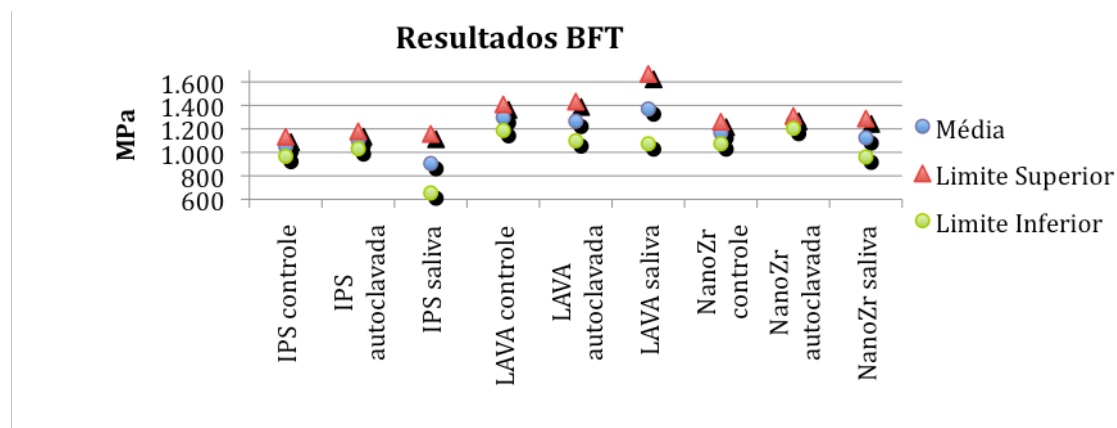


Gráfico 20 - Resultados de BFT (apresenta-se a média, o limite inferior e superior a 95% de intervalo de confiança)

Material	Grupo	Média (MPa)	95% intervalo de confiança	
			Limite inferior (MPa)	Limite superior (MPa)
Lava	Controlo	1297,31	1186,69	1407,93
	Autoclave	1265,41	1098,82	1431,99
	Termociclada em saliva	1370,59	1073,25	1667,93
	Termociclada em saliva e flúor	837,55	496,04	1179,05
IPS	Controlo	1049,61	966,68	1132,53
	Autoclave	1105,21	1031,06	1179,34
	Termociclada em saliva	905,73	654,37	1157,09
	Termociclada em saliva e flúor	890,01	656,55	1123,45
NanoZr	Controlo	1166,77	1073,22	1260,32
	Autoclave	1257,19	1204,82	1309,57
	Termociclada em saliva	1124,20	960,66	1287,73
	Termociclada em saliva e flúor	1153,16	1057,49	1248,84

Tabela 5 – Valores numéricos dos resultados de BFT (apresenta-se a média, o limite inferior e superior a 95% de intervalo de confiança)

6.5 Valores de BFT, por material:

Os gráficos e tabelas referentes aos valores de BFT encontram-se no anexo I

6.6 Análise estatística

Os dados de BFT foram também analisados com o software SPSS (SPSS Inc., Chicago, Illinois, USA). Foram analisados as homogeneidades de variâncias nos subconjuntos dos diferentes métodos de envelhecimento e grupo de controlo usando o teste Duncan (tabelas 1 e 2 do anexo II).

Dentro dos diferentes materiais, para comparar os resultados de BFT dos vários métodos de envelhecimento, foi utilizado o teste Bonferroni (tabela 3 do anexo II) uma vez que se tratavam des grupos com poucas unidades estatísticas ($n = 10$).

O teste Scheffe foi utilizado para comparar o contraste entre as medias, dentro de cada material (tabela 4 do anexo II), distribuindo os resultados em grupos homogéneos.

7 - Discussão

7.1 Discussão dos métodos

Todas as amostras foram sujeitas ao ISO 6872:2008, e portanto polidas. Este polimento pode aumentar a quantidade de zonas de nucleação. O polimento pode aumentar a sensibilidade à degradação hidrotermal (Curtis *et al*, 2006b). Curtis e colaboradores avaliaram a resistência flexural bi-axial de amostras Lava, após aplicação de cargas cíclicas em meio seco e meio aquoso, verificando que em meio aquoso as amostras apresentavam uma diminuição significativa da resistência flexural bi-axial. Utilizando o teste Vickers, constataram que a dureza da zona carregada em meio aquoso diminuía, ao invés da zona carregada em meio seco, que aumentava. Associaram esta diminuição de dureza e resistência a fenômenos de depleção (Curtis *et al*, 2006b). Noutro estudo, amostras Lava sujeitas a abrasão com óxidos de alumina de 25µm revelaram a existência de uma camada superficial de superfície transformada mas sem alterar os valores de resistência flexural bi-axial (Curtis *et al*, 2006a).

Neste estudo as amostras foram sujeitas a um polimento final sob água corrente com um disco diamantado de grão entre os 15µm e os 20µm, pelo que devemos considerar a hipótese da presença de fenômenos de enucleação e propagação na superfície das nossas amostras, sem que isso afecte significativamente os resultados da resistência flexural bi-axial.

7.1.1 Envelhecimento das amostras com autoclave

O uso de ensaios com envelhecimento acelerado em autoclave permite avaliar o comportamento a longo prazo de diferentes materiais à base de zirconia (Deville *et al*., 2005).

De acordo com o ISO 13356:2008, o envelhecimento acelerado descreve a estabilidade da fase tetragonal versus o envelhecimento hidrotermal. Assim, as amostras foram envelhecidas com recurso a um autoclave, à temperatura de 134° C e à pressão de 2 bar, durante 5h.

De acordo com Deville, citando Chevallier, 1 hora de autoclave a 134° C corresponde a 3 a 4 anos *in vivo* a 37° (Deville *et al.*, 2005). Assim, neste estudo as 5 horas de autoclave corresponderão entre 15 a 20 anos *in vivo*.

Também de acordo com o ISO 13356:2008, depois do envelhecimento acelerado as amostras devem ser testadas para determinar o conteúdo monoclinico das amostras e a força residual, com Difracção de raios X e teste de BFT, respectivamente, o que foi feito neste estudo (ISO 13356:2008, 4.8.1 – General).

7.1.2 Termociclagem em saliva

Submeter materiais dentários a variações de temperatura cíclicas, em solução de saliva artificial, tem sido frequente em Medicina Dentária como método de simular o meio a que estão sujeitos os materiais na cavidade oral (Gale e Darvell, 1999).

A termociclagem em saliva necessita de grandes quantidades de solução de saliva artificial. À medida que a termociclagem decorre, o solvente evapora e o soluto cristaliza nas paredes da cuba. Assim, periodicamente a solução tem de ser reposta. Uma vez que, devido a estes dois factores, a quantidade de solvente e soluto teoricamente varia, não é possível manter uma concentração de saliva artificial absolutamente constante. O problema de apenas acrescentar solvente, a parte que efectivamente se perde, é que se iria dissolver gradualmente a solução. Assim, as cubas foram preenchidas sempre com solução de saliva artificial sem alterações, o que resultou, ao longo do tempo, numa solução hipersaturada. Disto resulta uma enorme cristalização dos sais nas paredes das cubas e na cesta que transporta as amostras, um processo semelhante à formação de tártaro na cavidade oral.

Esta cristalização à superfície torna-se evidente nos resultados de Fluorescência de raios X, onde são encontradas fracções de Na₂O, CaO, K₂O, P₂O₅ e Cl, que não se encontravam presentes nas amostras de controlo.

A termociclagem, durante 30000 ciclos, corresponde a 3 anos de uso clínico (segundo Gale e Darvell a 10000 ciclos corresponde um ano de uso clínico) (Gale e Darvell, 1999).

7.1.3 Termociclagem em saliva e flúor

A termociclagem em saliva e flúor pretende determinar se há algum efeito acrescido ao envelhecimento acelerado por presença do flúor. Uma vez que os dispositivos médicos à base de zircónia utilizados em Medicina Dentária entram em contacto com pastas fluoretadas diariamente, faz sentido reproduzir o meio oral com as mesmas concentrações de flúor normalmente encontradas nas pastas dentífricas (Hsu *et al*, 2009; Lee *et al*, 2009)

Uma vez que, tal como no grupo Termociclagem em Saliva, a quantidade de soluto ia gradualmente aumentando e tendendo para a hipersaturação, a quantidade de flúor também, indo ao encontro das situações previstas por Anusavice para pacientes de cancro oral, onde o fluxo salivar está diminuído e há terapêutica com flúor em grandes quantidades para prevenção da degradação dentária (Anusavice, 1992).

Assim, o grupo experimental Saliva + Flúor foi termociclado como o grupo Saliva, mas com a adição de 0,2% de fluoreto de sódio, a pH neutro.

7.1.4 Resistência flexural bi-axial

Reyes-Morel e Chen verificaram que a quantidade de fase m aumenta à medida que a deformação ocorre (Reyes-Morel e Chen, 1988). Apontam ainda para a presença de um fenómeno chamado autocatálise, uma transformação autocatalítica, explosiva (tradução livre do inglês “burst-like”), que acontece quando há vários pontos de nucleação que podem estimular rapidamente ainda mais transformação, fenómeno que se propaga numa área maior que a da zona da nucleação.

Assim, a aplicação de uma força compressiva pelo pistão deve ser considerado um promotor de fenómenos de autocatálise. Isto significa que o próprio teste é indutor de transformação.

No que diz respeito à fadiga cíclica, pequenas indentações a nível micrométrico, abaixo de qualquer fractura visível, podem levar a grandes perdas de forças dos materiais Y-TZP, de longe maiores que qualquer contacto brusco e contínuo (Zhang e Lawn, 2005), o que enfatiza a natureza quebradiça dos materiais à base de Zircónia. Estes autores (Zhang e Lawn) utilizaram um identador afiado (Vickers), ao contrario do pistão utilizado neste estudo, que é um círculo com 0,75mm de raio. Segundo os mesmos autores, os métodos são equiparáveis na sua capacidade de causar fractura, mas para identadores maiores as forças necessárias para induzir fractura serão também maiores. Uma vez que neste teste a força é aplicada continuamente, os valores encontrados podem não ser directamente transponíveis para a realidade clínica, onde os materiais são sujeitos a forças intermitentes e cíclicas onde o limiar de fractura é menor (Studart *et al.* 2007a).

Estudos futuros deverão incluir a análise de amostras antes do ensaio de resistência flexural bi-axial, e posteriormente dos fragmentos resultantes do teste, e de amostras sujeitas a carga cíclica, como nos simuladores de mastigação.

7.1.5 Difracção de raios X

A difracção de raios X é o método por excelência para determinar a quantidade e quantificar as alterações nas fracções cristalográficas dos materiais à base de zirconia, permitindo estabelecer uma cinética da degradação destes materiais (Deville *et al.*, 2005, Li e Watanabe, 1997; Reyes-Morel e Chen, 1988, Chevalier *et al.*, 2004, Hannink *et al.*, 2000).

A difracção de raios X não foi considerada útil para definir os estádios iniciais da transformação. Segundo Deville, existe uma limitação: a presença de sinal é muito semelhante ao ruído de fundo, podendo existir valores muito diferentes consoante a área que é analisada. Este autor considera que não é possível obter informação fidedigna para valores de fracção monoclinica menor que 5% (Deville *et al.*, 2005).

Devemos considerar os dados de difracção de raios X como sendo uma leitura global da amostra. O sinal obtido vem apenas da camada superficial do material, numa profundidade de alguns micras, o que significa que se a transformação se estender para camadas mais profundas, a difracção de raios não conseguirá acompanhar (Deville *et al.*, 2005). Para além disso, fica sujeito a interferência por elementos depositados à superfície, como aconteceu no caso das amostras termocicladas em saliva e termocicladas em saliva e flúor, onde a presença de cristais precipitados foi reconhecida pelo difractómetro.

Deville salienta que uma vez que se trata de um teste não destrutivo, deve ser considerado o primeiro passo na investigação da sensibilidade ao envelhecimento. Microscopia de força atómica, interferometria óptica e microscopia electrónica de varrimento são outros exames previstos por Deville (Deville *et al.*, 2005) para analisar os efeitos do envelhecimento ao longo do tempo e da profundidade.

7.1.6 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios x foi escolhida para caracterização elementar, pretendendo-se comparar os resultados obtidos com os dados fornecidos pelos fabricantes.

7.2 Discussão dos resultados

7.2.1 Resistência flexural bi-axial

Os testes de resistência flexural são considerados mais significativos que os de resistência à compressão, quando lidamos com materiais quebradiços (Guazzato et al, 2002).

De acordo com o ISO 6872:2008, as cerâmicas para uso em Prostodontia Fixa devem ter, como valor médio de resistência flexural bi-axial mínimo, e de acordo com as seguintes indicações: infra-estrutura unitária para uso anterior ou posterior: 100 Mpa; infra-estrutura para próteses de três elementos sem envolvimento de um molar: 300 Mpa; infra-estrutura para próteses de três elementos com envolvimento de um molar: 500 Mpa, infra-estrutura para próteses de quarto ou mais elementos: 800 Mpa.

Os valores médios obtidos neste estudo permitem afirmar que os três materiais testados estão em concordância com os mínimos exigidos pelo ISO 6872:2008 para materiais de infra-estrutura em Prostodontia Fixa.

Os resultados encontrados neste estudo, após análise estatística com o teste Bonferroni (tabela 3 do anexo II), revelam que, dentro do respectivo material estudado, nenhum dos grupos experimentais apresenta diferenças estatísticas do grupo de controlo, com excepção do material Lava e do grupo Saliva+Flúor. Nesta comparação, o grupo Saliva+Flúor é estatisticamente diferente do grupo Controlo, com $p = 0,032$, sendo que o nível de significância definido foi $\alpha = 0,05$. Em nenhum outro grupo experimental foi encontrada diferença estatística com o grupo de Controlo.

No entanto, esta diferença estatística desaparece quando usamos o teste Dunnett T3 (tabela 5 do anexo II), passando o valor p a 0,077, que por ser maior que 0,05 não nos permite afirmar que seja estatisticamente diferente.

Se aceitarmos os resultados do teste Bonferroni, teremos de reconhecer um efeito deletério da presença de flúor na resistência flexural bi-axial. Confrontando o valor p da comparação do grupo Controlo com o grupo Saliva como o valor p da comparação do grupo Controlo com o grupo Saliva+Flúor, isto é, 1,000 e 0,032 respectivamente, devemos atribuir à presença de Flúor a responsabilidade da diferença dos valores.

O flúor pode ter um efeito prejudicial aos valores de BFT, à semelhança do que acontece noutros materiais como nos arames de NiTi e Ti-Cr utilizados em ortodontia (Huang, 2007, Lee *et al*, 2009; Hsu *et al*, 2009).

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,
difracção de raios X e fluorescência de raios X

Num estudo paralelo a este, as observações da colega Ana Pinto em microscopia de força atômica revelaram que a rugosidade de superfície aumentou nos materiais Lava e NanoZr, e que diminuiu no material IPS, após termociclagem em saliva. A diferença da rugosidade nos materiais com o mesmo óxido estabilizador foi atribuída às diferentes temperaturas de sinterização.

Segundo varios estudos (Deville *et al*, 2006; Chevalier e Deville, 2007) a rugosidade de superfície tem um papel significativo nos processo de nucleação e propagação, e uma vez que o material Lava apresentou um aumento significativo de rugosidade após envelhecimento, isso pode explicar a diferença estatística no teste de BFT do material Lava após termociclagem em Saliva e Flúor.

Devemos, acima de tudo, ter presente o tamanho da amostra ($n = 10$) aquando da interpretação do valor p , que é muito susceptível de variar consoante o tamanho da amostra. Amostras pequenas tendem a apresentar valores p grandes, pelo que há interesse em aumentar o tamanho da amostra diminuindo o valor p , e discriminando mais os resultados das comparações. A ausência de evidência não é evidencia de ausência, isto é, apenas porque não se encontraram diferenças estatísticas (tabelas 1, 2 e 4 do anexo II) não quer dizer não existam, e aumentar o número de amostras testadas é uma forma de pesquisar eventuais diferenças estatísticas entre os grupos, que eventualmente só se tornarão evidentes com grupos maiores.

Estudos futuros deverão incluir um maior número de amostras, de forma a aumentar a população estatística e desmentir ou confirmar os resultados deste estudo. Dever-se-á ainda estudar o efeito do ião flúor na resistência flexural bi-axial.

7.2.2 Fluorescência de raios X

As análises elementares por fluorescência de raios X não apresentaram diferenças significativas no grupo autoclavado, relativamente ao grupo de controlo (tabela 5).

No grupo de controlo, os materiais estabilizados com Y_2O_3 (Lava e IPS) apresentam composições elementares muito semelhantes. A percentagem em massa (%wt.) de ZrO_2 é de 94%, de SO_3 é 0,2%, para ambos. Pequenas diferenças foram detectadas na percentagem em massa para o Y_2O_3 (5% e 4% para Lava e IPS, respectivamente) e para o HfO_2 (0,8% e 0,9%, Lava e IPS, respectivamente).

A percentagem em massa de Al_2O_3 foi diferente para estes dois materiais, com valores de 0,09% e 0,4% para Lava e IPS, respectivamente.

No material contendo Céria como estabilizador (NanoZr) foi detectada menor percentagem de massa de ZrO_2 (65%) e maior percentagem de Al_2O_3 (21%).

As percentagem em massa de SO_3 e HfO_2 foram também menores que nos restantes materiais (0,03% e 0,6%, respectivamente).

Não se detectou presença de Y_2O_3 , tendo sido detectada 13% de CeO_2 .

A presença de outros elementos na composição elementar destes materiais pode dever-se a dois factores: ou contaminação durante a fase de preparação dos pós, ou pode ser o próprio fabricante a adicionar impurezas ao pó. A adição destes óxidos, considerados impurezas, aos pós, é propositada, na medida em que, durante a sinterização, a presença dessas impurezas funciona como lubrificante do processo. As partículas, com o aumento da temperatura e à medida que se fundem entre si, criam fricção, sendo que estas impurezas, também elas em estado de fusão, actuam como lubrificante e diminuem o tempo de sinterização necessário (Lawson S, 1995).

Podem também ser utilizadas para baixar o ponto de fusão das cerâmicas.

No grupo autoclavado, os valores mantiveram-se na mesma ordem de grandeza em relação ao grupo de controlo.

Onde se observaram maiores diferenças, em relação ao grupo controlo, foi no grupo termociclado em saliva. A explicação deve-se ao facto das amostras termocicladas em saliva conterem na sua superfície os precipitados salinos, resultantes dos 30000 ciclos de termociclagem. Uma vez que é exactamente essa superfície que é lida em fluorescência de raios X, a percentagem de ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 e CeO_2 torna-se menor

que nas amostras de controle ou autoclavada, pela presença adicional de Na_2O , CaO , K_2O , MgO , P_2O_5 e Cl (tabela 3).

Uma vez que estes elementos não estão presentes ou não são detectados nos grupos autoclave e controle, depreende-se que tenham origem no processo de termociclagem, por reacção dos componentes da solução de saliva artificial.

Verificou-se que o envelhecimento acelerado por autoclave não provoca alteração na composição química dos materiais à base de zircónia.

No envelhecimento com saliva artificial observam-se diferenças, na percentagem em massa, relativamente ao grupo de controle, provavelmente pela deposição na superfície da amostra de moléculas oriundas da saliva artificial.

7.2.3 Difracção de raios X

Todas as amostras tinham presente fase *m* e fase *t*, localizadas nas zonas de 2θ de $28,2^\circ$ e $30,2^\circ$, respectivamente.

A análise dos difractogramas demonstrou que nos materiais estabilizados por ítria, o envelhecimento causa aumento da fracção monoclinica comparativamente ao grupo controlo, detectado na gama de $2\theta = 28,2^\circ$ (gráficos 5 e 8).

Um comportamento diferente foi observado no material NanoZr. O grupo de controlo obteve um pico intensidade na gama de $2\theta = 28,2^\circ$ maior que os grupos termociclados, mas ligeiramente menor que o grupo autoclavado (gráfico 11).

No grupo de controlo, o material NanoZr apresenta um pico mais intenso para a fase *m*, comparativamente aos restantes materiais (gráfico 13). No entanto, essa intensidade permanece praticamente constante nos restantes grupos experimentais para este material, ao contrario dos materiais Lava e IPS, onde se verifica aumento relativamente ao respectivo grupo de controlo (gráficos 5 e 8).

Comparando os difractogramas de ambos os grupos sujeitos a termociclagem, observamos que a amostra Lava termociclada em saliva apresenta um pico de fase *m* muito mais intenso que a amostra termociclada em saliva e flúor (gráfico 5), o que denota variabilidade da susceptibilidade ao envelhecimento das amostras, pelo menos no grupo Lava. Esta variação da susceptibilidade pode dever-se ao polimento (Deville *et al.*, 2006).

Este aumento da susceptibilidade apenas revelou diferenças estatisticamente relevantes na resistência flexural bi-axial das amostras termocicladas em saliva e em saliva e flúor relativamente ao grupo de controlo (tabela 3 do anexo II). Em todos os outros, o aumento de fase *m* e do aparente aumento de susceptibilidade á degradação não implicaram valores de resistência flexural bi-axial significativamente menores.

Num estudo paralelo a este, a colega Ana Pinto fez testes de microscopia de varrimento, tendo verificado que as amostras Lava apresentavam maior degradação da superfície após envelhecimento acelerado. Verificou também a estabilidade da superfície do material NanoZr, e verificou que o envelhecimento por termociclagem provocou mais degradação e corrosão que por autoclave (Perdigão *et al.*, 2012).

A quantidade de aumento é difícil de ser quantificada com exactidão, por um lado pelas próprias limitações da difracção de raios X, por outro pela existência de outros

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial,

difracção de raios X e fluorescência de raios X

compostos para além de ZrO_2 , que causam desvios nos picos e alargamento das ares sob os picos.

A presença de CeO_2 não foi detectada na difracção de raios X. Para este facto, apresento duas hipóteses possíveis: ou o CeO_2 se encontra num estado totalmente amorfo ou em solução sólida na zircónia. Sabemos que a CeO_2 se encontra em nanopartículas entre os grãos, não só pelas informações do fabricante mas por outros estudos (Ban, 2008), propriedade que resulta num fortalecimento intra-granular da zircónia.

Estudos futuros deverão incluir análise por difracção de raios X de uma mesma amostra, antes e depois de testadas, e amostras com maiores unidades estatísticas.

7.2.4 Fracção monoclinica

A percentagem da fracção monoclinica, calculada na tabela 1, também apresenta aumento de fase *m* em todos os grupos comparativamente ao grupo de controlo. A excepção a este aumento encontrou-se no grupo Termociclado em Saliva e Flúor para o material Lava, e nos grupos experimentais para o material NanoZr. Nestes casos, a percentagem, em volume, de ZrO₂ monoclinica é menor que a encontrada no grupo de controlo. Para o material Lava, a explicação para este facto pode ser que os valores encontrados se encontram dentro dos limites do erro associado ao ruído de fundo, pois o valor obtido para o grupo Controlo foi de 1,5191% em volume e para o grupo de Termociclagem em Saliva e Flúor foi 0,9365% em volume, ambos abaixo dos valores de 5% considerados o limite da detecção fiável por Deville (Deville *et al.*, 2005). Para o material NanoZr, o valor mais elevado de % em volume de ZrO₂ monoclinica encontra-se no grupo de controlo, 13,4163% em volume. Assumindo que durante os testes de fadiga não se formou fracção tetragonal, presumimos que a amostra lida no grupo de controle varia na quantidade de polimento a que foi sujeita. As amostras foram polidas, de acordo com as regras do ISO 6872:2008, o que permite que algumas tenham sido mais polidas que outras.

Podemos especular que a quantidade de fase *m* encontrada foi também formada à superfície durante o processo de polimento, uma vez que sabemos que o polimento induz transformação. Deville alertou em 2006 para o facto de o ISO não ter em conta a quantidade de riscos existentes à superfície, uma vez que os riscos à superfície actuam como locais de nucleação e contribuem para as propriedades dos materiais. Determinou também que a acção do polimento, em conjunto com a quantidade de riscos pré-existentes, formam à superfície um estado homogéneo de “stress” sobre o material, que promove uma maior e mais rápida transformação aquando dos processos de envelhecimento (Deville *et al.*, 2006). Devemos ter este facto presente aquando da leitura dos resultados: as amostras foram processadas de forma diferente consoante a quantidade de riscos pré-existentes na fase de polimento.

Todos os valores obtidos para o cálculo da fracção monoclinica foram menores que 5% para os materiais Lava e IPS. De acordo com Deville, esta quantidade confunde-se com o ruído de fundo e não é possível obter informação fidedigna (Deville *et al.*, 2005).

No entanto, o valor obtido no grupo Lava termociclado em saliva, de 6,4319% em vol de fracção monoclinica, é maior que 5%, e deve ser entendido como um aumento relevante comparativamente ao grupo de controlo (Tabela1). No entanto, o material Lava termociclado em saliva e flúor obteve um valor que não pode ser considerado (0,9365%).

No material IPS, um aumento desta ordem de grandeza não se verificou. De 0,0389% no grupo de controlo, há um aumento modesto nos grupos termociclados (2,4513% para o termociclado em saliva e e 2,1891% para o termociclado em saliva e flúor).

Este aumento diferente para ambos os materiais estabilizados por ítria leva-nos a olhar para as diferenças entre eles, nomeadamente ao tempo de sinterização ou à adicção de outros pós, por parte dos fabricantes, ao pó de base fornecido pela TOSOH.

Sabemos que as propriedades dos materiais à base de zircónia estão intimamente ligados às condições de processamento (Kelly e Denry, 2008). O material Lava é sinterizado a 1650°C durante 4 horas e 40 minutos (figura 3), enquanto que o material IPS 1500°C, durante 30 min (figura 4). A diferença nos tempos de sinterização pode ser responsável pelas diferentes propriedades (Fu Y, 2009). Witz e colaboradores demonstraram que em materiais estabilizados por Ítria, entre os 1300°C e os 1400°C, a fase *m* pode decompor-se em duas fases *t* distintas, uma rica e outra pobre em ítria, o que cria heterogeneidades no material, criando zonas pobres em ítria. Isto reflecte-se na cinética do material aquando sujeito a cargas capazes de iniciar fracturas. Witz também descreve as ordens de grandeza a que esta decomposição acontece, e relaciona-as com as temperaturas e tempos de sinterização. A decomposição da fase *t* formada é cerca de 10 vezes maior com cada aumento de 100°C durante a sinterização. Por exemplo, na YSZ utilizada nesse estudo, a decomposição após 1000h a 1200°C era semelhante a 100h a 1300°C ou a 10h a 1400°C (Witz *et al.*, 2007).

Assim, nos materiais estabilizados por Ítrio utilizados neste estudo, a diferença no comportamento pode estar associado a diferentes patamares de sinterização durante o fabrico industrial das amostras.

Estudos futuros deverão incluir maiores tempos de autoclavagem e termociclagem, de forma a observar os efeitos do envelhecimento num período de tempo maior.

8 - Conclusão

Dentro das limitações deste estudo, conclui-se que:

- O envelhecimento acelerado causou aumento significativo de fracção monoclinica nos materiais Y-TZP, não tendo causado alteração significativa no material Ce-TZP
- O envelhecimento acelerado não causou alteração da composição elementar dos materiais estudados
- O envelhecimento acelerado causou alterações significativas nos valores de resistência flexural bi-axial, no material Lava termociclado em Saliva e Flúor.

9 - Bibliografia

- Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ (2008). Evaluation of a high fracture toughness composite ceramic for dental applications. *Journal of Prosthodontics* 17: 538-544
- ASTM Standard F1873 (1998). Standard specification for high-purity dense yttria tetragonal zirconium oxide polycrystal (Y-TZP) for surgical implant applications. ASTM International, West Conshohocken, PA
- ASTM Standard C1499-03 (2003). Standard test method for monotonic equibiaxial flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. ASTM International, West Conshohocken, PA
- Anusavice KJ (1992). Degradability of dental ceramics. *Advances in Dental Research* 6: 82-89
- Anusavice KJ (2003). *Science of Dental Materials* 11(1): 703-719
- Argyriou DN, Howard CJ (1995). Re-investigation of yttria-tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) by neutron powder diffraction – a cautionary tale. *Journal of Applied Crystallography* 28:206-208
- Arvidson K, Johansson EG (1985). Galvanic currents between dental alloys in vitro. *Scandinavian Journal of Dental Research* 93: 467-473
- Ban, S (2008). Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. *Japanese Dental Science Review* 44: 3-21
- Chevalier J, Cales B, Drouin JM (1999). Low-temperature aging of Y-TZP Ceramics. *Journal of American Ceramic Society* 82: 2150-2154
- Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas (2002). Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* 23: 937-945

- Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F (2004). Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials* 25: 5539-5545
- Chevalier J, Deville S (2007). Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annual Review of Materials Research* 37:1-32
- Chevalier J, Gremillard L (2009). Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society* 29: 1245–1255
- Curtis AR, Wright AJ, Fleming GJP (2006). The influence of simulated masticatory loading regimes on the bi-axial flexure strength and reliability of a Y-TZP dental ceramic. *Journal of Dentistry* 34: 317-325
- De Aza, AHCurtis AR, Wright AJ, Fleming GJP (2006). The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic. . *Journal of Dentistry* 34: 195-206
- Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Bartolomé JF, Ruquena J, Moya JS, Torrecillas R, Díaz LA (2003). Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. *Journal of the European Ceramic Society* 23: 2975-2982
- Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G (2005). A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials* 72B: 239-245
- Deville S, Chevalier J, Gremillard L (2006). Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials* 27: 2186-2192

- Fernández-Fairén M, Sala P, Gil FJ (2006). Failures of yttria-stabilised tetragonal zirconia: 52 retrieved ceramic femoral heads of total hip prostheses. *Bio-Medical Materials and Engineering* 16: 415-422
- Fu Y, Hu S, Liu B (2009). Structure characterization and mechanical properties of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solution system. *Ceramics International* 35: 3005-3011
- Guo X (2004). Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chemistry of Materials* 16: 3988-3994
- Gale MS, Darvell BW (1999). Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *Journal of Dentistry* 27: 89-99
- Garvie RC, Nicholson PS (1972). Phase analysis of zirconia systems. *Journal of American Ceramic Society* 55: 303-305
- Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ironside J (2002). Mechanical properties of In-Ceram alumina and In-Ceram zirconia. *International Journal of Prosthodontics* 15: 339-346
- Holand W, Rheinberger V, Apel E, Ritzberger C, Rothbrust F, Kappert H, Krumeich F, Nesper R (2009). Future perspectives of biomaterials for dental restoration. *Journal of the European Ceramic Society* 29: 1291-1297
- Hsu H, Wu S, Wang C, Ho W (2009). Electro chemical behavior of Ti-Cr alloys in artificial saliva. *Journal of Alloys and Compounds* 487: 439-444
- Huang, H (2007). Variation in surface topography of different NiTi orthodontic archwires in various commercial fluoride-containing environments. *Dental Materials* 23: 24-33
- Hannink R, Kelly P, Muddle B (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83 (3): 461-487

- Ivoclar Vivadent, Scientific Documentation IPS e.max[®] ZirCAD (Acedido em: 15, Agosto, 2010. <http://www.ivoclarvivadent.us/emax/documents/IPS%20e.max%20ZirCAD%20Scientific%20Document.pdf>)
- International Organization for Standardization (2008). International standard for dental ceramics. ISO 6872, Geneva.
- International Organization for Standardization (2008). Implants for surgery-ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). ISO 13356, Geneva.
- Kelly JR, Denry I (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental Materials* 24: 289-298
- Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T (1981). Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics* 3/4: 489-493
- Kunzelmann, K-H, Kern M, Pospiech P, Raigrodski AJ, Strassler HE, Mehl A, Frankenberger R, Reiss B, Wiedhahn K (2007). All-Ceramics at a Glance, 1st English edition, Alemanha, Ettlingen, Society for Dental Ceramics
- Lawson S (1995). Environmental degradation of zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 15: 485-502
- Lee, T, Wang C, Chen L, Chou M, Huang H (2009). Corrosion resistance of titanium-containing dental orthodontic wires in fluoride-containing artificial saliva. *Journal of Alloys and Compounds* 488: 482-489
- Lepistö TT, Mäntylä TA (1992) "Degradation of TZP ceramics in humid atmospheres", in Clark DE, Zito BK (Ed.) *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors – Principles, testing, characterization and applications*, pp. 492-513, Noyes Publications, Park Ridge, Nova Jersey, EUA
- Li JF, Watanabe R (1997). Influence of a small amount of Al₂O₃ addition on the Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircônia – resistência flexural bi-axial, difracção de raios X e fluorescência de raios X

- transformation of Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 during annealing. *Journal of Materials Science* 32: 1149-1153
- Liu S, Chen I (1994). Plasticity-induced fatigue damage in ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *Journal of the American Ceramic Society* 77(8): 2025-2035
- Llusar M, Rodrigues C, Labrincha J, Flores M, Monrós G (2002). *Journal of the European Ceramic Society* 22: 639-652
- Nawa M, Nakamoto S, Sekinob T, Niiharab K (1998) Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania. *Ceramics International* 24: 497-506
- Nakamura T, Usami H, Ohnishi H, Takeuchi M, Nishida H, Sekino T, Yatani H (2011). The effect of adding silica to zirconia to counteract zirconia's tendency to degrade at low temperatures. *Dental Materials Journal* 30(3): 330-335
- Pan LS, Matsuzawa M, Horibe S (1998). Stress rate dependence of fracture strength in pre-cracked zirconia ceramics. *Materials Science and Engineering A* 244: 199-206
- Perdigão J, Pinto AM, Monteiro RCC, Fernandez FMB, Laranjeira P, Veiga JP (2012). Degradation of dental ZrO_2 -based materials after hydrothermal fatigue. Part I: XRD, XRF and FESEM analyses. *Dental Materials Journal* 2012; 31(2): 256-265
- Piconi C, Maccauro G, Pilloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG (2006). On the fracture of a zirconia ball head. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17: 289-300.
- Reyes-Morel PE, Chen I (1988). Transformation plasticity of CeO_2 -stabilized tetragonal zirconia polycrystals: I, Stress assistance and autocatalysis. *Journal of the American Ceramic Society* 71(5): 343-353
- Studart AR, Filser F, Kocher P, Gauckler LJ (2007). Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. *Dental*

Materials 23: 106-114

Studart AR, Filser F, Kocher P, Gaucker LJ (2007). *In vitro* lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. *Biomaterials* 28: 2695-2705

Tanaka K, Tamura J, Kawanabe K, Nawa M, Uchida M, Kokubo T, Nakamura T (2002). Phase stability after aging and its influence on pin-on-disk wear properties of Ce-TZP/ Al_2O_3 nanocomposite and conventional Y-TZP. *Journal of Biomedical Materials Research, Part A* 67A: 200-207

Toraya H, Yoshimura M, Somiya S (1984). Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by x-ray diffraction. *Communications of the American Ceramic Society* C119-C121

Tsai JF, Belnap JD, Shetty DK (1994). Crack shielding in Ce-TZP/ Al_2O_3 composites: comparison of fatigue and sustained load crack growth specimens. *Journal of the American Ceramic Society* 77(1): 105-117

Witz G, Shklover V, Steurer W (2007). Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by rietveld refinement of x-ray powder diffraction patterns. *Journal of American Ceramic Society* 90(9): 2935-2940

Zhang Y, Lawn BR (2005). Fatigue sensitivity of Y-TZP to microscale sharp-contact flaws. *Journal of Biomedical Materials Research, Part B: Applied Biomaterials* 72B: 388-392

Zhou J, Mah J, Shrotriya P, Mercer C (2007). Contact damage in an yttria stabilized zirconia: Implications for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 18: 71-78

Zhu P, Lin Z, Chen G, Kiyohiko I (2004). The predictions and applications of fatigue lifetime in alumina and zirconia ceramics. *International Journal of Fatigue* 26: 1109-1114

Anexo I

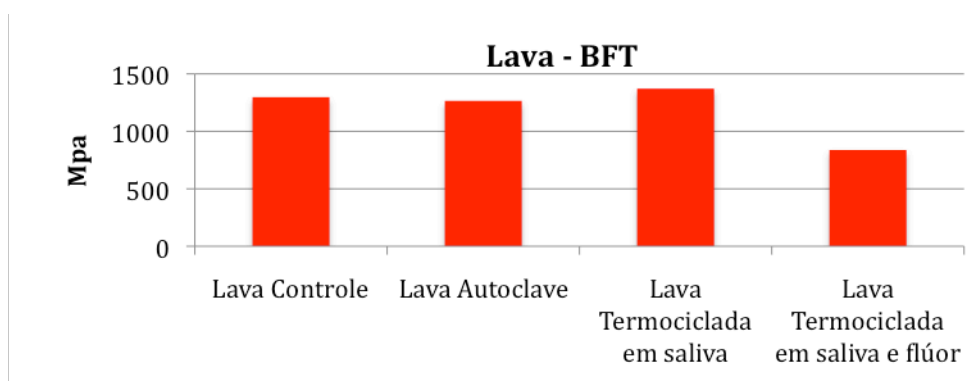


Gráfico 1 - Resultado dos ensaios de BFT para o material Lava, em MPa

Grupo	Valores de BFT (MPa)
Lava Controle	1297
Lava Autoclave	1265
Lava Termociclada em saliva	1371
Lava Termociclada em saliva e flúor	837

Tabela 1 – Valores de BFT em MPa para o material Lava

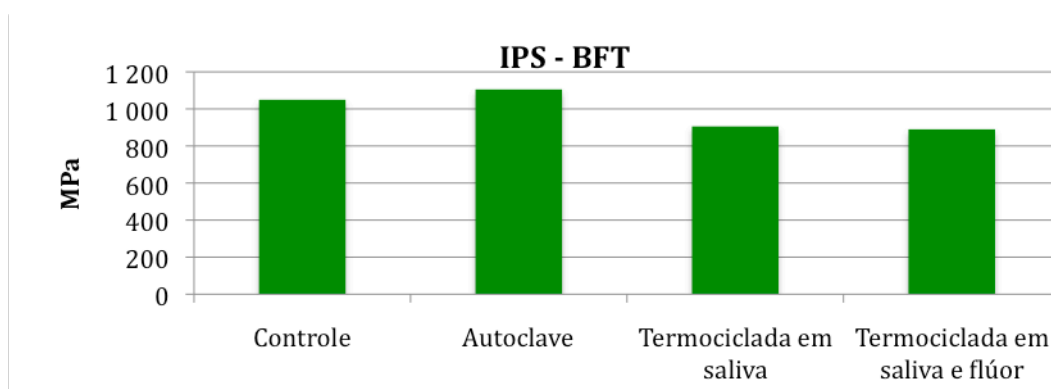


Gráfico 2 - Resultado dos ensaios de BFT para o material IPS, em MPa

Grupo	Valores de BFT (MPa)
IPS Controle	1050
IPS Autoclave	1105
IPS Termociclada em saliva	906
IPS Termociclada em saliva e flúor	890

Tabela 2 – Valores de BFT em MPa para o material IPS

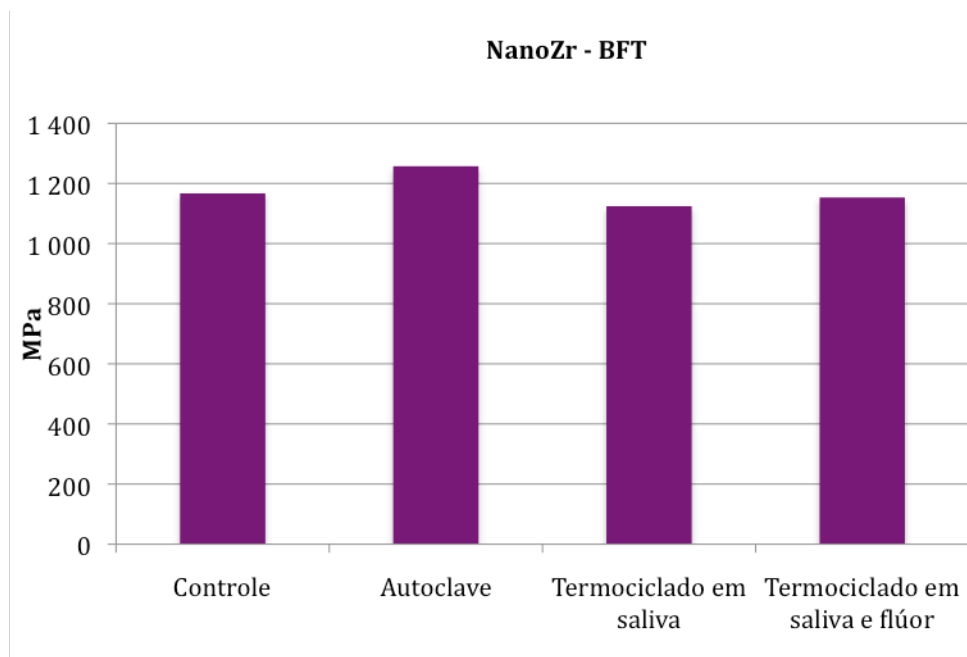


Gráfico 3 - Resultado dos ensaios de BFT para o material NanoZr, em MPa

Grupo	Valores de BFT (MPa)
NanoZr Controlo	1167
NanoZr Autoclave	1257
NanoZr Termociclado em saliva	1124
NanoZr Termociclado em saliva e flúor	1153

Tabela 3 – Valores de BFT em MPa para o material NanoZr

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircónia – resistência flexural bi-axial, difracção de raios X e fluorescência de raios X

Todos os materiais, por grupo:

BFT

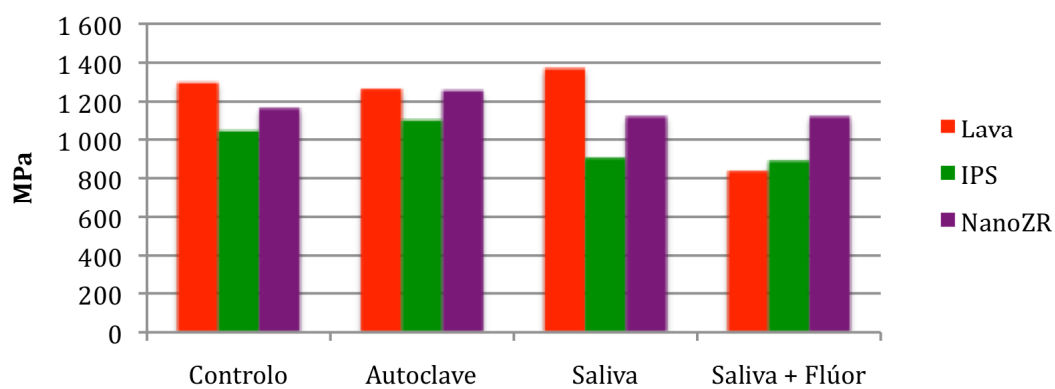


Gráfico 4 – Valor médio de BFT para os três materiais, agrupados por grupo experimental

Anexo II

Análise Estatística

	Subconjuntos para $\alpha = 0,05$				
Grupos	1	2	3	4	5
Lava termociclada em saliva e flúor	837				
IPS termociclada em saliva e flúor	890	890			
IPS termociclada em saliva	906	906	906		
IPS controle	1050	1050	1050	1050	
IPS autoclavada		1105	1105	1105	1105
NanoZR termociclada em saliva		1124	1124	1124	1124
NanoZR termociclada em saliva e flúor		1153	1153	1153	1153
NanoZr controle			1167	1167	1167
NanoZR autoclavada				1257	1257
Lava autoclavada				1265	1265
Lava controle				1297	1297
Lava termociclada em saliva					1371
Significância	,102	,050	,052	,074	,054

Tabela 1 – Resultados agrupados por grupos homogêneos (Duncan).

Grupo experimental	Material	N	Subgrupo para $\alpha = 0,05$	
			1	2
Controlo	IPS	10	1050	
	NanoZr	10	1167	
	Lava	10		1297
	Significância		0,062	1,000
Autoclave	IPS	10	1105	
	NanoZr	10		1257
	Lava	10		1265
	Significância		1,000	0,905
Saliva	IPS	10	906	
	NanoZr	10	1124	1124
	Lava	10		1371
	Significância		0,163	0,118
Saliva + Flúor	IPS	10	837	
	NanoZr	10	890	
	Lava	10	1153	
	Significância		0,061	

Tabela 2 – Resultados agrupados por grupos homogêneos, dentro de cada grupo experimental (Duncan).

Efeito do envelhecimento acelerado em materiais à base de zircônia – resistência flexural bi-axial, difracção de raios X e fluorescência de raios X

Material	Grupo experimental		Diferença média	Significância
Lava	Controlo	Autoclave	31,902	1,000
		Saliva	-73,285	1,000
		Saliva+Flúor	459,858	0,032
	Autoclave	Controlo	31,902	1,000
		Saliva	-105,188	1,000
		Saliva+Flúor	427,858	0,053
	Saliva	Controlo	73,285	1,000
		Autoclave	-105,188	1,000
		Saliva+Flúor	533,046	0,009
	Saliva+Flúor	Controlo	-459,858	0,032
		Autoclave	-427,858	0,053
		Saliva	-533,046	0,009
IPS	Controlo	Autoclave	-55,598	1,000
		Saliva	143,876	1,000
		Saliva+Flúor	159,604	0,992
	Autoclave	Controlo	55,598	1,000
		Saliva	199,474	0,512
		Saliva+Flúor	215,203	0,385
	Saliva	Controlo	-143,876	1,000
		Autoclave	-199,474	0,512
		Saliva+Flúor	15,727	1,000
	Saliva+Flúor	Controlo	-159,604	0,992
		Autoclave	-215,202	0,385
		Saliva	-15,727	1,000
NanoZr	Controlo	Autoclave	-90,423	1,000
		Saliva	42,572	1,000
		Saliva+Flúor	13,606	1,000
	Autoclave	Controlo	90,423	1,000
		Saliva	132,996	0,351
		Saliva+Flúor	104,029	0,810
	Saliva	Controlo	-42,572	1,000
		Autoclave	-132,996	0,351
		Saliva+Flúor	-28,966	1,000
	Saliva+Flúor	Controlo	-13,606	1,000
		Autoclave	-104,029	0,810
		Saliva	28,966	1,000

Tabela 3 – Resultados do teste Bonferroni.

Material	Grupo experimental	N	Subgrupo para $\alpha = 0,05$	
			1	2
Lava	Saliva + Flúor	10	837	
	Autoclave	10	1265	1265
	Controlo	10		1297
	Saliva	10		1371
	Significância		0,071	0,926
IPS	Saliva + Flúor	10	890	
	Saliva	10	906	
	Controlo	10	1050	
	Autoclave	10	1105	
	Significância		0,318	
Nano Zr	Saliva	10	1124	
	Saliva + Flúor	10	1153	
	Controlo	10	1166	
	Autoclave	10	1257	
	Significância		0,298	

Tabela 4 – Resultados do teste Scheffe.

Material	Grupo experimental		Diferença	Significância
Lava	Controlo	Autoclave	31,902	0,999
		Saliva	-73,285	0,994
		Saliva + Flúor	459,761	0,077
	Autoclave	Controlo	-31,902	0,999
		Saliva	-105,188	0,977
		Saliva + Flúor	427,859	0,125
	Saliva	Controlo	73,285	0,994
		Autoclave	105,188	0,977
		Saliva + Flúor	533,046	0,087
	Saliva + Flúor	Controlo	-459,761	0,077
		Autoclave	-427,859	0,125
		Saliva	-533,046	0,087
IPS	Controlo	Autoclave	-55,599	0,826
		Saliva	143,876	0,767
		Saliva + Flúor	159,604	0,626
	Autoclave	Controlo	55,599	0,826
		Saliva	199,474	0,465
		Saliva + Flúor	215,202	0,325
	Saliva	Controlo	-143,876	0,767
		Autoclave	-199,474	0,465
		Saliva + Flúor	15,727	1,000
	Saliva + Flúor	Controlo	-159,604	0,626
		Autoclave	-215,202	0,325
		Saliva	-15,727	1,000
NanoZr	Controlo	Autoclave	-90,423	0,349
		Saliva	42,572	0,995
		Saliva + Flúor	13,606	1,000
	Autoclave	Controlo	90,423	0,349
		Saliva	132,996	0,446
		Saliva + Flúor	104,029	0,237
	Saliva	Controlo	-42,572	0,995
		Autoclave	-132,996	0,446
		Saliva + Flúor	-28,966	0,999
	Saliva + Flúor	Controlo	-13,606	1,000
		Autoclave	-104,029	0,237
		Saliva	28,966	0,999

Tabela 5 – Resultados do teste Dunnett T3